界面与胶体的物理化学

李葵英 编著

哈尔滨工业大学出版社

界面与胶体的物理化学

李葵英　编著

哈尔滨工业大学出版社

哈尔滨

内容提要

全书共分七章，翔实地阐述了胶体分散体系及其性质、表面物理化学基础、表面活性物质、界面电化学、溶胶的稳定性、乳状液与泡沫以及超临界溶剂中的胶体与界面现象等。本书可供物理、化学、生物化学、轻工和化工（包括纺织、造纸、食品、制药和石油化工）等领域与界面和胶体科学有关的研究人员、工程技术人员、大学教师、大学高年级学生及研究生使用。

界面与胶体的物理化学

Jiemian yu Jiaoti de Wuli Huaxue

李葵英 编著

*

哈尔滨工业大学出版社出版发行

哈尔滨市工大节能印刷厂印刷

*

开本 850×1168 1/32 印张 9 字数 230 千字

1998 年 4 月第 1 版 1998 年 4 月第 1 次印刷

印数 1—1 500

ISBN 7-5603-1289-6/O·90 定价：15.00 元

序

界面与胶体的物理化学是近代发展较快的交叉学科。它不仅在轻化工、石油化工中应用相当广泛，而且在生物科学、材料科学以及新能源等高科技研究领域也有广泛的应用前景。因此，目前出版《界面与胶体的物理化学》一书是非常适宜的。

本书共分七章，二十余万字。作为界面与胶体的物理化学基础内容，在相关章节中做了详细介绍(例如第一、二、四、六章中的主要内容)。目前，表面活性剂物质在许多领域都是一个十分活跃的研究课题，第二章中书作者在对表面活性剂的结构、性能及应用作了介绍的同时，根据表面活性物质实际应用的需要，引入了关于表面活性物质之间协和(或负协和)作用的β值问题，该题目在表面活性剂的复配过程中具有一定的指导意义。第五章溶胶的稳定性，介绍了溶胶的稳定性与聚沉。DLVO 理论是溶胶稳定性的经典理论，为了说明其不断完善的过程，书中介绍了文献中较新的扩充的 DLVO 理论和空间位阻效应，使得对溶胶稳定性的讨论又进了一步。在乳状液和泡沫一章中，增加了近几年发展较快的多级乳化和微乳化作用部分的内容。第七章超临界溶剂中的胶体与界面现象是目前同类胶体化学书中没有的。在超临界溶剂中形成的胶束和界面膜的性能大大优于在普通溶剂中形成的同类胶束和界面膜。超临界溶剂中的胶体与界面现象是较新的题目，有一定的理论意义和应用价值，虽然在书中所占的比例不大，但是比较新颖。

书作者李葵英副教授在十几年从事界面与胶体物理化学的教学与研究工作中，曾查阅了大量的资料并积累了许多宝贵的经验，

并积极精心编著《界面与胶体的物理化学》一书奉献给广大读者。希望该书的问世能为这一领域的发展起到积极的推动作用。基于上述原因，本人愿意为本书作序，并推荐给哈尔滨工业大学出版社正式出版。并希望它能尽早地与广大读者见面。

孙家钟（教授　中科院院士）

1997年4月3日

前　言

胶体化学作为一门学科，可以追述到1861年。该学科的创始人Thaham Graham不仅系统地研究了许多物质的扩散速度，而且他当时提出的有关胶体化学的一些名词一直延用至今。在此之前也有许多化学家和物理学家曾对胶体做过各种研究。所有这些都为以后胶体科学的发展奠定了坚实的基础。

界面与胶体的物理化学是以胶体体系为研究主体，借助于流体力学、静电学、经典电磁学以及统计力学的理论和各种研究手段，透过体系所表现出的各种物理和化学现象，研究体系的性质；作为多相体系的溶胶，胶体粒子高度的分散性使得它具有巨大的相界面，并由此产生各种界面现象。这些界面现象的分析和讨论是本书的重要组成部分。界面与胶体的物理化学涉及到物理化学、分析化学、环境科学、石油科学、材料科学以及化学制造和日用消费品等学科。所以，它是一个跨学科的研究领域。

本书是作者在十几年的教学和科研实践中逐渐形成的。在这一过程中，曾查阅和参考了各类有关的胶体和表面化学的书籍及文献，并几经修改，试图有所新意。

书中第一章和第二章重点介绍了胶体和界面的基础物理和化学性质，其中包括胶体的动力性质、光学性质、流变学性质；以及毛细现象、吸附、润湿、不溶性单分子膜等界面现象。第三章根据表面活性剂物质自身的结构特点，介绍了它们在凝聚相界面上和在溶液体相中特殊的存在状态和性质；由于在实际应用中，更多使用的是两种以上的复合表面活性剂，因此，在该章中突出引入了表面活性物质协合作用的理论与实践。第四章界面电化学，以带电界

面上扩散双电层理论为基础，着重介绍了双电层的形成、结构及有关物理量；并以Zeta电势为主线讨论了界面电动现象以及带电界面上的其他性质。第五章从粒子之间的相互作用力入手，介绍了溶胶稳定性的DLVO理论。通过文献中最新的扩充DLVO理论和空间位阻效应，介绍并说明了该理论的不断完善过程；这些理论和聚沉动力学以及高聚物与体系分散性质一起，构成了研究溶胶稳定性的主体部分。第六章讨论了在第三种组分存在的条件下，乳状液的类型及相互转换，并介绍了近几年发展较快的多级乳化和微乳化作用，以及乳状液和泡沫稳定性的机理和影响因素。第七章超临界溶剂中的胶体与界面现象，是较新的一章。超临界流体作为单一的一相，在凝聚相界面上以及在给定的化学反应中表现出超凡的物理化学性能。虽然目前超临界流体在胶体和界面领域中的应用还属研究和推广阶段，但作者希望通过本章的介绍，能为胶体与界面化学的研究开辟一个新的领域，贡献一点微薄之力。应当说明的是，在一些章节中，引证了某些较新文献中的内容，由于篇幅所限，有些概念的描述是扼要的。

本书在写作过程中，曾受到北京航空航天大学顾惕人教授的热情指教；吉林大学的李铁津教授对本书的出版给予了大力的支持；华南理工大学郑忠教授对于书中内容提出了许多宝贵的意见和建议；齐齐哈尔大学工学院史景江教授对本书内容的编排曾提出过非常有价值的建议。作者在此对推荐本书出版作序的吉林大学理化所中科院院士孙家钟教授，以及上述各位教授的支持与帮助表示由衷的感谢。此外，作者对齐齐哈尔大学工学院物理化学教研室夏海涛老师精美的绘图表示衷心的谢意。

由于作者水平有限，在写作过程中难免有错误和疏漏，在此，诚恳地希望广大读者给予批评指正。

李葵英

1998年4月6日

目　　录

第一章　胶体体系及其性质 ………………………………………… (1)
　第一节　胶体的分散性与类型 ………………………………… (1)
　　一、分散相粒子的大小与表面能 …………………………… (1)
　　二、胶体的分类 ……………………………………………… (2)
　　三、溶体的制备与净化 ……………………………………… (3)
　第二节　动力性质 ……………………………………………… (6)
　　一、扩散与 Brown 运动 …………………………………… (6)
　　二、沉降与沉降平衡 ………………………………………… (11)
　　三、多分散系的平均摩尔质量与沉降分析 ………………… (16)
　　四、膜平衡 …………………………………………………… (21)
　第三节　光学性质 ……………………………………………… (26)
　　一、光散射特性 ……………………………………………… (26)
　　二、光散射的基本原理：Rayleigh 散射 …………………… (27)
　　三、应用 ……………………………………………………… (30)
　第四节　流变学性质 …………………………………………… (36)
　　一、粘度 ……………………………………………………… (36)
　　二、流型简介 ………………………………………………… (40)
　　三、粘度的测定 ……………………………………………… (44)
第二章　表面物理化学基础 ……………………………………… (49)
　第一节　表面张力与表面自由焓 ……………………………… (49)
　　一、表面张力及其他表面热力学性质 ……………………… (49)
　　二、影响表面张力的因素 …………………………………… (52)
　　三、表面张力的加和性 ……………………………………… (56)

四、表（界）面张力的测定 ………………………… (61)
第二节 吸附 ………………………………………… (67)
一、吸附种类 ………………………………………… (67)
二、吸附热 …………………………………………… (69)
三、吸附理论 ………………………………………… (72)
四、研究吸附的其他方法 …………………………… (84)
第三节 润湿 ………………………………………… (85)
一、润湿的判据 ……………………………………… (85)
二、润湿热 …………………………………………… (89)
三、接触角的测定方法 ……………………………… (90)
四、润湿应用举例 …………………………………… (92)
第四节 不溶性单分子膜 …………………………… (96)
一、不溶性单分子膜的铺展 ………………………… (96)
二、不溶性薄膜的实验研究方法 …………………… (98)
三、不溶性单分子膜的存在状态 …………………… (102)
四、不溶性单分子膜的应用 ………………………… (107)
第三章 表面活性物质 ……………………………… (113)
第一节 Gibbs 吸附定理 …………………………… (113)
第二节 表面活性剂的结构、性能及分类 ………… (116)
一、结构与分类 ……………………………………… (116)
二、表面活性剂的选择参数 ………………………… (119)
第三节 表面活性剂在溶液中的状态 ……………… (124)
一、临界胶束浓度（CMC） ………………………… (124)
二、胶团形成的热力学 ……………………………… (126)
三、胶团化作用动力学 ……………………………… (129)
四、影响 CMC 的主要因素 ………………………… (131)
五、CMC 的测定方法 ……………………………… (135)
第四节 表面活性物质之间的协合作用 …………… (136)
一、两种表面活性物质分子之间的作用参数 …… (137)

二、协合作用的存在条件与类型…………………… (143)
三、协合作用与表面活性剂的应用性能………… (150)
第四章　界面电化学……………………………………… (155)
第一节　界面双电层…………………………………… (155)
一、界面带电机理………………………………… (155)
二、扩散双电层理论……………………………… (157)
三、双电层的内部结构…………………………… (161)
第二节　关于 Zeta 电势………………………………… (165)
一、电动现象与 Zeta 电势……………………… (165)
二、实际应用中的 Zeta 电势…………………… (172)
第三节　带电界面的其他性质……………………… (175)
一、汞-液体界面 ………………………………… (175)
二、电粘效应……………………………………… (179)
三、电化学势描述的 Donnan 平衡 ……………… (180)
第五章　溶胶的稳定性…………………………………… (183)
第一节　粒子之间的相互作用力…………………… (183)
一、静电力与 van der Waals 力—— DLVO 理论
……………………………………………………… (183)
二、扩充的 DLVO 理论 ………………………… (191)
三、空间位阻效应………………………………… (196)
第二节　聚沉动力学………………………………… (197)
一、快速聚沉动力学……………………………… (198)
二、缓慢聚沉动力学……………………………… (200)
第三节　高聚物与溶胶的稳定性…………………… (202)
一、高分子化合物的絮凝作用…………………… (202)
二、高分子化合物的稳定作用…………………… (205)
三、高分子化合物的化学结构与分散性质的关系 … (206)
第六章　乳状液与泡沫…………………………………… (213)
第一节　乳状液及其稳定性………………………… (213)

一、乳状液的定义 …………………………………… (213)
二、关于乳状液类型的理论 ………………………… (214)
三、影响乳状液稳定的因素 ………………………… (218)
第二节　乳状液类型的转换 …………………………… (222)
第三节　多级乳化和微乳化作用 ……………………… (225)
一、多级乳化作用 …………………………………… (225)
二、微乳化作用 ……………………………………… (226)
第四节　乳化剂的选择 ………………………………… (231)
一、乳化剂应具备的特点 …………………………… (231)
二、乳化剂的选择方法 ……………………………… (233)
第五节　泡沫的膜弹性理论 …………………………… (234)
第六节　影响泡沫稳定性的因素 ……………………… (238)
一、液膜中液体的排放 ……………………………… (238)
二、通过液膜的气体的扩散 ………………………… (239)
三、表面粘度 ………………………………………… (240)
四、带电双重膜的存在及其厚度 …………………… (240)
第七节　消泡和消泡剂 ………………………………… (241)
第七章　超临界溶剂中的胶体与界面现象 ………………… (243)
第一节　超临界流体的物性特征 ……………………… (243)
一、超临界状态的一般性质 ………………………… (243)
二、超临界状态的特殊性质 ………………………… (247)
第二节　超临界溶解力理论简介 ……………………… (248)
第三节　超临界流体中的反向胶束 …………………… (251)
一、超临界流体中反向胶束的特点 ………………… (251)
二、测定超临界流体中反向胶束的实验方法 ……… (256)
第四节　在超临界流体中界面膜的沉积 ……………… (257)
一、金属界面膜的沉积方法 ………………………… (257)
二、超临界流体中形成沉积膜的特点 ……………… (258)
第五节　化学平衡中的超临界溶剂效应 ……………… (259)

一、压力效应…………………………………………（260）
二、偏摩尔体积与聚集束……………………………（263）
第六节　超临界流体的其他应用………………………（265）
一、超临界流体萃取（SFE）……………………（265）
二、毛细管超临界流体色谱……………………………（265）
参考文献…………………………………………………（267）

第一章　胶体体系及其性质

本章作为胶体化学的基础部分，主要介绍胶体的分散性及类型，以及在胶体粒子大小范围内体系的不同物理性质与特点。这些性质包括动力性质、光学性质和流变学性质。在这些性质的基础上，可以进一步研究溶胶的稳定性（第五章）。关于胶粒表面的带电性质将在界面电化学一章中介绍。

第一节　胶体的分散性与类型

一、分散相粒子的大小与表面能

任何一种分散体系都是由分散相和分散介质组成，前者为不连续相，而后者为连续相。当分散相粒子的大小发生变化时，由此引起体系的许多物理化学性质随之改变，其中比表面积的变化尤为突出。

这一点可以通过表 1-1 加以说明（表 1-1 是以立方体边长为 1cm 的水的分割为例）。从表中可以看出，随着分割次数的增加，比表面积和表面能呈指数增长，而只有当立方体边长为 1μm 时表面能才开始具有一定的意义，边长为 1nm 时，表面能显得尤为重要。从热力学的角度看，体系的热力学不稳定性是随着分割次数的增加而变大的。

因此，通常规定胶体分体系中分散相粒子的大小在 1μm～1nm 之间。这时的体系具有一系列特殊的物理和化学性质，它们既不同于体系原有的晶态或非晶态，也不同于粒子大小小于 1nm 的微原子簇。

表 1-1　表面能随粒子大小的变化[1]

立方体边长/cm	分割后的立方体数	比表面积/cm	0℃时水的单位体积表面能/J
1	1	6	4.6×10^{-5}
1×10^{-1}	10^3	6×10	4.6×10^{-4}
1×10^{-2}	10^6	6×10^2	4.6×10^{-3}
1×10^{-3}	10^9	6×10^3	4.6×10^{-2}
1×10^{-4}	10^{12}	6×10^4	4.6×10^{-1}
1×10^{-5}	10^{15}	6×10^5	4.6
1×10^{-6}	10^{18}	6×10^6	46
1×10^{-7}	10^{21}	6×10^7	460

二、胶体的分类

习惯上,将胶体分为亲液溶胶和疏液溶胶两种。此处的亲液与疏液是为了区分物系体相中有无相界面存在,即分散相与分散介质形成的是单相,还是两个或两个以上相的胶体体系。亲液溶胶就是高分子物质形成的真溶液,这时的分散相和分散介质就是溶质和溶剂。这样一个单相体系,是热力学稳定体系。当溶剂和溶质分离后,很容易再恢复原来的高分子溶液状态,从这个意义上看,高分子溶液是可逆体系;疏液溶胶,由于高度分散性和巨大的相界面,使它具有热力学不稳定性。分离以后的分散相和分散介质只有通过一定的物理或化学的方法,才能使它恢复原来的状态,即为不可逆体系。根据上述讨论,将亲液溶胶称为高分子溶液,而将疏液溶胶简称为溶胶更能反映出它们的热力学性质,这也是目前命名胶体体系的趋势。

另外,由于溶胶所含相聚集状态的不同,它又有各种不同的名称(见表 1-2)。

表 1-2　溶胶的一些名称

连续相	分散相	名称举例
气体	液体	雾,气溶胶
	固体	烟,气溶胶
液体	气体	泡沫
	液体	乳状液
	固体	凝胶,悬浮液
固体	气体	固体泡沫
	液体	凝胶,固态乳状液
	固体	合金

三、溶胶的制备与净化

(一)制备

由于对分散相粒子大小的要求以及溶胶的热力学不稳定性,制备溶胶应满足以下两点:第一,分散物质以胶体分散程度分散于介质中;第二,要加入某种稳定剂,目的是形成稳定的分散体系。

一般可通过两种途径制备粒子大小在胶体范围内的体系,一个是使大块(或粗粒)物质分散成胶体尺寸,另一个是使低分子(或原子、离子)凝聚成胶体粒子。前者称为分散法,后者称为凝聚法。

1.分散法。使物质分散有四种手段,即机械研磨、超声波作用、电弧粉碎法(如制备金属凝胶)以及化学法等。

其中机械法使用的是胶体磨,它与一般的研钵和球磨比较可以磨成更细的粒子。图 1-1 是圆盘形的胶体磨示意图。上下盘由铬钢制成,面上刻有细槽纹。上下盘按相反方向高

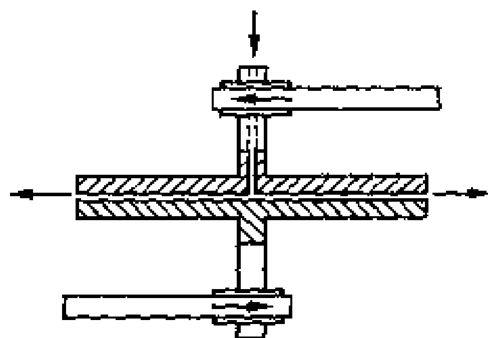


图 1-1　圆盘形胶体磨示意图

速旋转。粗的悬浊液原料加在上下盘之间。出料由盘边喷出。磨出的粒子约在 0.1 ~ 1 μm 之间。在一般的胶体分散体中是较粗的。为了提高研磨效率，在粉碎过程中要加入稳定剂，它除了起到稳定作用之外，还可以减少粉碎固体时的阻力。

电弧分解法主要是用于制备金属溶胶。在图 1-2 中，加电压于金属电极，使两电极在介质中接近并形成电弧。在电弧作用下，金属分散成分子后再凝聚成胶体粒子。水中可加入适当的稳定剂（如加少量碱），使形成的溶液稳定。

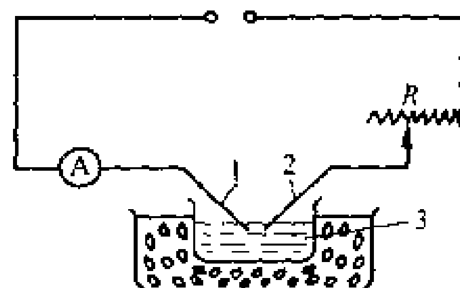


图 1-2　电分散法制备溶胶
1,2—金属电极；3—水溶液

化学法或称胶溶法，这里以 $Fe(OH)_3$ 溶胶为例，将新鲜的 $Fe(OH)_3$ 溶液稍加搅拌，经过洗涤后加入少量稀的 $FeCl_3$，稍加搅拌，沉淀分散成红棕色的 $Fe(OH)_3$ 溶胶。这种在电解作用下，沉淀重新分散成溶胶的过程称作胶溶作用。所用的电解质称为胶溶剂。

2.凝聚法。使低分子聚集成胶体粒子的最简单的办法是更换溶剂法.如将硫磺的乙醇溶液倒入水中，形成硫磺的水溶胶。

利用各种化学反应，生成不溶性产物，在这种不溶性化合物从饱和溶液中析出的过程当中，使之停留在胶粒大小的阶段。可以改变反应物的浓度、温度等条件以利于溶胶的形成。因为晶体粒子成长决定于两个因素：晶核生长速度 W 和晶体生长速度 Q。所得粒子的分散度与 W/Q 的值成正比，那些有利于晶核大量生成而减慢晶体生长速度的因素都有利于溶胶形成。

难溶物在溶液中，晶核生成速度与物质的过饱和度有关。所以，用较大的过饱和度，较低的温度对于凝聚法制备溶胶都是有利的。

氧化还原反应的例子是用甲醛还原金盐制备金溶胶



$$2KAuO_2 + 3HCHO + K_2CO_3 \longrightarrow 2Au + 3HCOOK + H_2O + KHCO_3$$

得到红色负电金溶胶，稳定剂是 AuO_2^-

利用 $Na_2S_2O_3 + H_2SO_4 \longrightarrow Na_2SO_4 + SO_2 + S + H_2O$ 可得硫磺溶胶。

水解反应的例子是 $FeCl_3$ 水解生成 $Fe(OH)_3$ 溶胶



$$FeCl_3(稀) + 3H_2O \longrightarrow Fe(OH)_3 + 3HCl$$

复分解反应的例子为在三氧化二砷的饱和溶液中通入 H_2S，形成硫化砷溶胶



$$H_3AsO_3 + 3H_2S \longrightarrow \underset{黄色溶胶}{As_2S_3} + 6H_2O$$

这时的稳定剂是 HS^-

又如将 $10^{-3} \sim 10^{-4} mol \cdot dm^{-3}$ 浓度的 $AgNO_3$ 水溶液加到 $10^{-3} \sim 10^{-4} mol \cdot dm^{-3}$ 浓度的 KI 溶液中(或反过来)，可得到带负电或带正电的碘化银溶胶。

这样制得的碘化银溶胶是多分散的。用控制粒子生长的办法可以制备单分散的碘化银溶胶。$AgNO_3$(或 KI)的溶液中加入 KI (或 $AgNO_3$)溶液能生成络合物。先制出的一种 AgI 浓度为 $3 \times 10^{-5} mol \cdot dm^{-3}$，而 KI 浓度为 $10^{-1} mol \cdot dm^{-3}$ 的络合物溶液。在 150ml 的络合物溶液中加入 500ml 蒸馏水稀释。约 1 分钟后形成单分散 AgI 溶胶。多余的电解质用渗析法或离子交换树脂处理后除去。电子显微镜测定这种溶胶粒子接近球形，直径在 0.38～0.40μm 之间。

(二)净化

由以上的介绍可以看出，用各种方法制得的溶胶中含有不同电解质分子或离子的杂质。过量的电解质的存在会影响溶胶的稳定性，因此需要净化。溶胶的净化与一般低分子物质的提纯不同，因为溶胶的稳定还依赖于电解质(作稳定剂)。作稳定剂的这部分电解质不能除去，实验中常发现过分地除去电解质常会导致溶胶的聚沉。

渗析法：利用溶胶粒子不能透过半透膜的特性，分离出溶胶中的电解质。一般用动物膀胱膜或水棉胶膜。透析时将溶胶装在膜

内,放入流动的水中,经长时间后,大部分电解质穿过膜随水流去。可以检查膜处流水中的离子来监视透析过程。为加快透析速度,可以加电场,利用离子在电场中间向相反电极运动使透析加快。

超过滤法:胶体粒子可以透过滤纸,用半透膜代替滤纸,在减压或加压下使溶胶过滤,可以将溶胶与其中低分子杂质分开,称为超过滤。

第二节　动力性质

一、扩散与 Brown 运动

(一)Brown 运动

分子运动论指出,分子都以不同的速度进行着极其曲折而复杂的运动;就每个分子而言,由于分子之间的相互碰撞,它的速度也在不停地改变。气体分子运动的平均速度决定了它们平均动能的大小,而平均动能的大小又决定了体系温度的高低,因此可以说有运动就有温度。这就是分子运动论的自发性,即分子的热运动。这种分子的热运动往往表现为 Brown 运动。而胶体溶液中的 Brown 运动,是指胶粒的 Brown 运动,这种运动是分散介质分子以不同大小和不同方向的力量对胶粒的不停撞击而产生的。粒子在各瞬间所受的撞击次数随粒子的增大而增加,粒子越大,在周围受到撞击相抵消的可能性也越大。当粒子直径大于 $5\mu m$ 时,Brown 运动消失。所以胶体粒子具有的 Brown 运动的程度是由粒子大小范围决定的。

(二)扩散的理论公式

扩散与 Brown 运动既有联系又有区别,胶粒的扩散是通过 Brown 运动的方式来完成的,扩散是 Brown 运动的总效果,Brown 运动无定向,而胶粒的扩散有方向性,扩散是物质由高浓度区域自发地移向低浓度区域的过程,它是热力学第二定律的必然结果,即均

匀分布时体系的熵值最大。

现在考虑图 1-3 中的平面 AB,它左边的浓度大于右边的浓度,若只考虑单方向扩散,并设 m 为扩散量,则通过 AB 平面的扩散速度 $\mathrm{d}m/\mathrm{d}t$ 与该处的浓度梯度 $\mathrm{d}c/\mathrm{d}x$ 及截面积 A 成正比,故可用下式表示其扩散速度

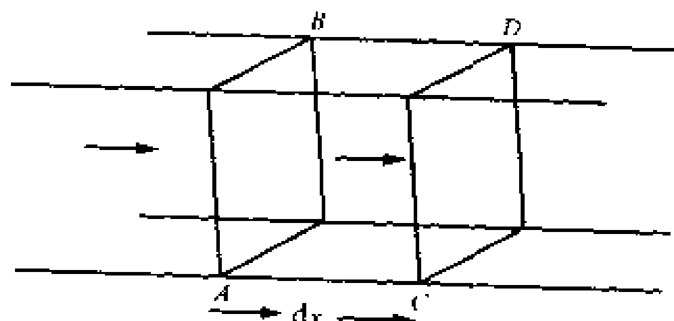


图 1-3　胶粒的扩散

$$\frac{\mathrm{d}m}{\mathrm{d}t}=DA\left(\frac{-\mathrm{d}c}{\mathrm{d}x}\right) \tag{1-1}$$

式(1-1)称为 Fick 定律。式中的负号表示扩散方向与浓度梯度方向相反;D 为扩散系数,其物理意义是:在单位浓度梯度下,单位时间内,通过单位面积的物质的量。它代表了粒子扩散能力的大小。在此基础上,Einstein 提出了关于扩散的两个基本公式。

Einstein 第一扩散公式

$$D=\frac{RT}{6\Pi\eta rN_0} \tag{1-2}$$

式中,R 为摩尔气体常数;T 为绝对温度;η 为分散介质的粘度;r 是胶粒半径;N_0 是 Avogadro 常数。

Einstein 第二扩散公式

$$D=\frac{1}{2}\overline{\Delta_x}^2\frac{1}{t} \tag{1-3}$$

式中,$\overline{\Delta_x}$为时间 t 内在 x 轴向上粒子的平均位移。

下面介绍 Einstein 第一、第二扩散公式的推导过程.取一胶体

溶液立方柱，柱的截面积为 A（见图 1-4）。设 a 与 b 为两个理想截面。a 面距坐标中心的距离为 x；b 面距坐标中心的距离为 $x+\mathrm{d}x$；a 面处的浓度为 c，b 面处的浓度为 $c-\mathrm{d}c$，a 面与 b 面的浓度梯度为 $-\mathrm{d}c/\mathrm{d}x$。

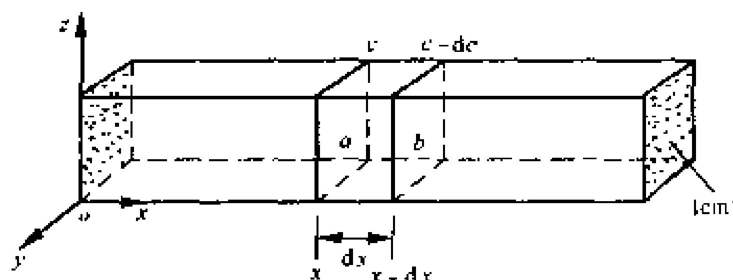


图 1-4 胶体粒子的扩散与浓度梯度的关系

再设 a 与 b 之间有一理想面，其面积为 A，并设 $\mathrm{d}t$ 时间内由 a 面通过理想面 A 而至 b 面的粒子数为 $\mathrm{d}m$，根据 Fick 的扩散公式有式(1-1)，即

$$\frac{\mathrm{d}m}{\mathrm{d}t}=DA\left(-\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}x}\right)$$

在 a 面处胶体溶液的渗透压为

$$\Pi=cRT$$

面 b 面处的渗透压为

$$\Pi-\mathrm{d}\Pi=(c-\mathrm{d}c)RT$$

a、b 两处渗透压的差值即为 $\mathrm{d}x$ 容积内胶体溶液的渗透压

$$\mathrm{d}\Pi=RT\mathrm{d}c$$

取 A 为单位截面积，$\mathrm{d}\Pi$ 也是 $\mathrm{d}x$ 容积内胶体粒子的总扩散力。$\mathrm{d}x$ 容积内的平均浓度为 $(2c-\mathrm{d}c)/2$，$\mathrm{d}x$ 容积内的粒子数为 $(2c-\mathrm{d}c)/2N_0\mathrm{d}x$，即 $cN_0\mathrm{d}x$。因此，每个粒子的扩散力为

$$\frac{RT}{CN_0}\left(\frac{-\mathrm{d}c}{\mathrm{d}x}\right)$$

负号表示浓度随 x 的增加而减少。

在此处，引用 Stockes 关于球形粒子在液体中移动的规律

$$F = fv = 6\Pi\eta rv \tag{1-4}$$

式中，F 为粒子移动时所受阻力；f 是阻力系数；v 是粒子的移动速度；η 为胶体溶液中介质的粘度；r 为粒子半径。

当粒子作等速移动时，它所遇到的阻力与促使其移动的扩散力相等，所以

$$6\Pi\eta rv = \frac{RT}{CN_0}\left(\frac{-\mathrm{d}c}{\mathrm{d}x}\right) \tag{1-5}$$

或

$$vc = \frac{RT}{6\Pi\eta rN_0}\left(\frac{-\mathrm{d}c}{\mathrm{d}x}\right)$$

按 a 面处计算，在单位时间内，穿过单位面积的粒子数，等于 v 与 c 的乘积。所以，式(1-5)可以写成下面的形式

$$\frac{\mathrm{d}m}{\mathrm{d}t} = vc = \frac{RT}{6\Pi\eta rN_0}\left(\frac{-\mathrm{d}c}{\mathrm{d}x}\right)$$

代入 Fick 公式中得

$$\frac{RT}{6\Pi\eta rN_0}\left(\frac{-\mathrm{d}c}{\mathrm{d}x}\right) = DA\left(-\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}x}\right)$$

式中 A 必须等于 1，所以

$$D = \frac{RT}{6\Pi\eta rN_0}$$

此即 Einstein 第一扩散公式(式 1-2)。该式指出，胶体粒子扩散能力的大小与绝对温度成正比，与粒子半径成反比，与分散介质的粘度也成反比。

若取一胶体溶液立方柱，柱的截面积为单位截面积(见图 1-5)。设$\overline{\Delta_x}$表示 t 时间内在 X 轴方向上的平均位移，a、b、c 为三个理想截面，相隔$\overline{\Delta_x}$截出 A、B 两个室。A 室的平均浓度为 c_1，B 室的平均浓度为 c_2，A 室与 B 室间的浓度梯度为$(c_1 - c_2)/\overline{\Delta_x}$，即 $-\mathrm{d}c/\mathrm{d}x$，所以

$$\frac{c_1 - c_2}{\overline{\Delta_x}} = -\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}x}$$

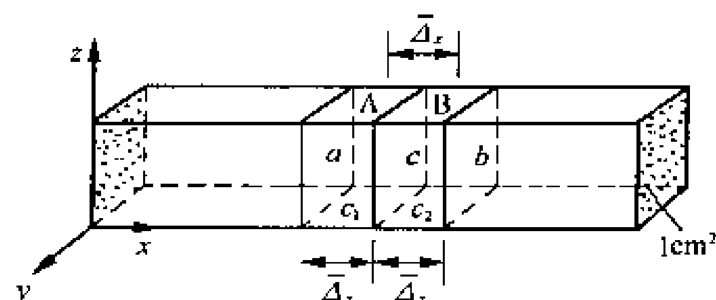


图 1-5　胶体粒子的扩散与平均位移的关系

设想胶体粒子的数目很大，在 x 轴正方向与反方向上扩散的几率均相等，则在 t 时间内，由 A 室经 c 面扩散至 B 室的粒子数为 $\overline{\Delta_x}c_1/2$；而由 B 室经 c 面扩散至 A 室的粒子数为 $\overline{\Delta_x}c_2/2$。因此，由 A 室经 c 面扩散至 B 室的粒子数净值为 $\overline{\Delta_x}(c_1-c_2)/2t$，所以有

$$\frac{\mathrm{d}m}{\mathrm{d}t}=\frac{1}{2}\overline{\Delta_x^2}\left(\frac{c_1-c_2}{\mathrm{d}x}\right)\frac{1}{t}$$

因 $(c_1-c_2)/\overline{\Delta_x}=-\mathrm{d}c/\mathrm{d}x$，所以

$$\frac{\mathrm{d}m}{\mathrm{d}t}=\frac{1}{2}\overline{\Delta_x}^2\left(-\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}x}\right)\frac{1}{t}\tag{1-6}$$

对于单位面积上的扩散过程来说，Fick 公式为

$$\frac{\mathrm{d}m}{\mathrm{d}t}=D\left(-\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}x}\right)\tag{1-7}$$

式(1-6)与上式相结合得

$$D=\frac{1}{2}\overline{\Delta_x}^2\frac{1}{t}$$

此即 Einstein 第二扩散公式式(1-3)。该式指出，扩散系数与粒子在 x 轴方向上的平均位移的平方成正比，而与位移所需时间成反比。

Einstein 第一扩散公式，可用作扩散系数的测定公式。用式(1-3)计算 D 值时，必须由实验方法测出 t 时间内在 x 轴方向上的平均位移。如果胶体粒子是球形的，或接近于球形，则由式(1-3)求出的 D 值，一定能满足第一扩散公式的要求。在这种情况下，

式(1-2)就可转而用作粒子半径的测定公式。粒子的半径已知,又可根据粒子密度求得单位体积胶体溶液中的粒子数。

二、沉降与沉降平衡[2]

胶体粒子(包括大分子)在外力场中的定向运动,即为沉降运动。沉降是溶胶动力不稳定的主要表现。沉降的结果,使得溶胶下部的浓度增加,上部浓度降低,破坏了它的均匀性。这样又引起了扩散作用,下部较浓的粒子将向上移动,使体系浓度趋于均匀。沉降作用与扩散作用恰恰相反。沉降与扩散,可以看作是矛盾的两个方面,构成了体系的动力稳定状态。

(一)沉降速度[2]

重力沉降速度:质点与介质密度不同时,悬浮在介质中的质点在重力场中将受一净力 $V(\rho-\rho_0)g$ 的作用。V 是质点的体积,ρ 和 ρ_0 分别为质点和介质的密度,g 为重力加速度。在此力的作用下,根据 ρ 与 ρ_0 的相对大小,质点将作下沉或上浮的加速运动。质点在介质中运动时必受到阻力 F,当其运动速度不太大时(胶体质点的沉降属于此种情形),阻力与速度 v 成正比,比例系数 f 称为阻力系数。于是

$$F=fv \tag{1-8}$$

随着质点运动速度的加快,F 也随之增大。由于沉降运动的驱动力是个常量,故在某个速度值时二者达到平衡,即

$$V(\rho-\rho_0)g=fv \tag{1-9}$$

此时质点受到的净力为零,保持恒速 V 运动,此即沉降速度。事实上,质点到达这种恒稳态速度用的时间极短,一般只需几个 μs 到几个 ms。

对于球形质点,由式 1-4 可知

$$f=6\Pi\eta r$$

由此得
$$\frac{4}{3}\Pi r^3(\rho-\rho_0)g=6\Pi\eta rv$$

于是有

$$v \approx \frac{2r^2(\rho-\rho_0)}{9\eta}g \tag{1-10}$$

此即重力场中的沉降速度公式。在使用该式时必须满足下列三个条件。(a)球形粒子的运动要十分缓慢,周围液体呈层流分布;(b)粒子间距离是无限远,即粒子间无相互作用,粒子与容器壁也无相互作用;(c)液相是连续介质。

超离心力场中的沉降速度:在重力场条件下,测定一般均在粒子半径为100nm左右时进行,但当粒子半径小于85nm时,沉降十分缓慢。例如半径为10nm的金溶胶下沉1厘米需7个小时左右。为了加速粒子的沉降速度,可将体系置于超离心力场($1 \sim 1.6 \times 10^5$ r/min;离心力 = 重力 $\times 10^6$)中。在如此强的离心力场下,再小的蛋白质分子也能分离。在超离心力场的作用下,有些胶体粒子的均分散体系,在沉降过程中会形成明显的界面,由界面的移动速度,即可算出粒子大小,这种方法称为沉降速度法。

沉降速度法所使用的超离心机装置如图1-6所示。用照相的方法,可连续记录在不同的时间内沉降界面的移动(如图1-7)。样品盛于扇形容器中,放入离心机内,转子半径一般为18cm,在减压下通入氢气以保持恒温。

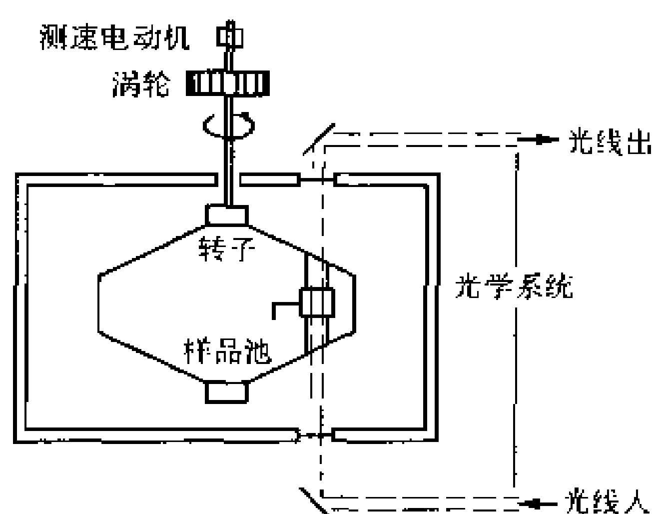


图1-6 超离心机装置示意图

在离心力场下,设一个粒子的质量为 m,体积为 V,离开转动中心的距离为 x,若转动角速度为 ω,则同时有三种力作用于粒子,即(1)离心力 $F_c = m\omega^2 x$;(2)浮力 F_b 等于粒子同体积被置换溶液的质量 m_0 的离心力,即 $F_b = -m_0\omega^2 x$;(3)粒子移动时所受磨擦力 $F_d = -fv$,v

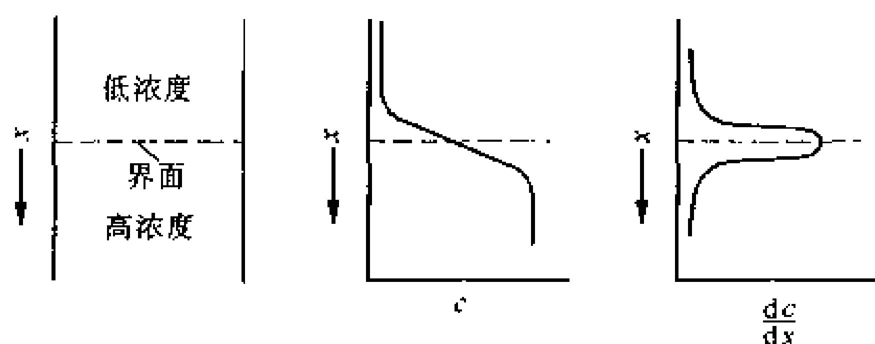


图 1-7　沉降池中浓度和浓度梯度随 x 的变化

为粒子移动速度，f 为磨擦阻力系数。如果粒子以匀速下沉，则

$$F_c + F_b + F_d = 0$$

将有关各式代入上式得

$$\omega^2 x(m - m_0) = fv$$

令 $\bar{v}$ 为胶体粒子的偏比体积，则 $m_0 = m\rho\bar{v}$，ρ 为溶液密度，所以

$$\omega^2 xm(1 - \rho\bar{v}) = f\frac{dx}{dt} \tag{1-11}$$

令 S 为沉降系数，则

$$S = \frac{dx/dt}{\omega^2 x} \tag{1-12}$$

S 的物理意义是每单位离心力作用下的沉降速度。若按 CGS 制，它的单位是秒，因为 $cm \cdot s^{-1}/cm \cdot s^{-2}$。通常为 10^{-13}s，故 10^{-13}s 称为 1Svedberg。将式(1-12)代入式(1-11)，得

$$S = \frac{m(1 - \rho\bar{v})}{f}$$

有人证明，对于任何形状粒子的运动都遵循下式

$$Df = kT \tag{1-13}$$

式中，k 为 Boltzman 常数。

将式(1-13)代入式(1-11)中，可得

$$S = \frac{mD(1 - \rho\bar{v})}{kT}$$

根据 S 的定义,积分式(1-12),可得不同时间的分界面位置

$$\omega^2 S\int_{t_1}^{t_2} \mathrm{d}t = \int_{x_1}^{x_2} \frac{\mathrm{d}x}{x}$$

在时间 t_1 时,界面与旋转中心的距离为 x_1,时间 t_2 时为 x_2,积分结果为

$$S = \frac{\ln(x_2/x_1)}{\omega^2(t_2 - t_1)} \tag{1-14}$$

故式(1-11)又可写为

$$m = \frac{kT\ln(x_2/x_1)}{D(1 - \bar{v}\rho)(t_2 - t_1)\omega^2} = \frac{kTS}{D(1 - \bar{v}\rho)} \tag{1-15}$$

沉降过程记录所得的 $c-x$ 和 $\mathrm{d}c/\mathrm{d}x-x$ 图如图 1-8 所示, 可按 $\mathrm{d}c/\mathrm{d}x-x$图中高峰位置的改变计算 S 值。将测出的 S 值外推到 $c\to0$ 之值,即可求得每个粒子的质量。如要求得粒子的摩尔质量,式(1-15)又可写为

$$M = \frac{RT\ln(x_2/x_1)}{D(1 - \bar{v}\rho)(t_2 - t_1)\omega^2} = \frac{RTS}{D(1 - \bar{v}\rho)} \tag{1-16}$$

式中,R 为摩尔气体常数。

沉降速度法必须要有清晰的界面移动,所以对于均分散体系比较适合。而多分散体系由于有一个很宽的分界面,当胶体粒子相差较大时,在 $\mathrm{d}c/\mathrm{d}x-x$ 图上可以有几个高峰,经过处理还能得到粒子大小分布曲线。这是本方法的一个最大优点。

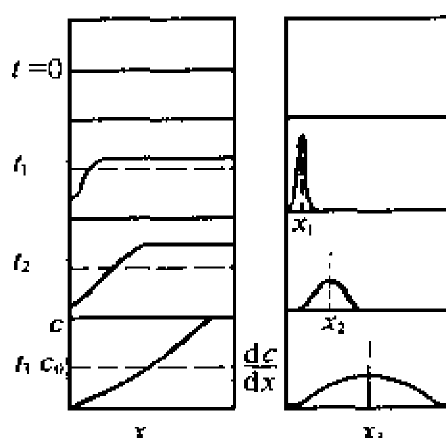


图 1-8　沉降速度示意图

(二)沉降平衡

另有一些胶体体系,其中的胶粒虽然具有均分散性,但因太小,在超离心力场作用下还不足以使

粒子一沉到底，即不会形成明显的界面，而是在超离心力场的作用下，形成大气式分布。通过沉降平衡状态的计算，也可得到胶体粒子的大小，这种方法称为沉降平衡法。

在离心管内，假定横截面的面积为 A，胶体溶液盛于管内，在超离心力场的作用下，胶体粒子经过横截面的速度 $v_{沉降}$ 为 dm/dt，此处浓度是 c，用单位体积内的粒子数来表示，浓度梯度为 dc/dx。离心力作用下的沉降速度为 $v_{沉降} = cA(dx/dt)$。至于扩散作用，根据 Fick 定律，其速度为 $DA(dc/dx)$。达到平衡时

$$c\frac{dx}{dt} = D\frac{dc}{dx}$$

由式(1-11)及式(1-13)得

$$\frac{dx}{dt} = \frac{mD(1-\bar{v}\rho)\omega^2 x}{kT}$$

代入上式并积分后得

$$m = \frac{2kT\ln(c_2/c_1)}{\omega^2(1-\bar{v}\rho)(x_2^{\ 2}-x_1^{\ 2})} \tag{1-17}$$

式中，c_1 为距离轴心为 x_1 处的浓度，c_2 为距离轴心为 x_2 处的浓度，ω 为离心机的角速度，若要求粒子的摩尔质量 M，则式(1-17)可写为

$$M = \frac{2RT\ln(c_2/c_1)}{\omega^2(1-\bar{v}\rho)(x_2^{\ 2}-x_1^{\ 2})}$$

沉降平衡前后 $c \sim x$ 和 $dc/dx \sim x$ 的示意图见图 1-9。

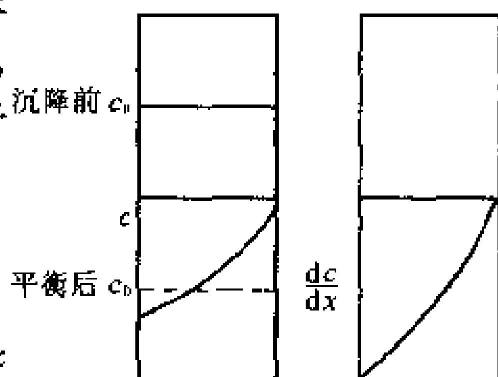


图 1-9　沉降平衡示意图

影响沉降平衡的因素有多分散性、胶体质点或大分子带电等因素。该方法除理论健全外，也是现有测定大分子摩尔质量的最准确的物理方法之一。对于多分散系，不能直接求得分子摩尔质量分布，只能得到摩尔质量的平均值。

三、多分散系的平均摩尔质量与沉降分析

(一)平均摩尔质量

描述胶粒大小除了用粒子直径外,还有另一个常用的物理量,即摩尔质量或称胶团量。对于多分散的胶体体系,有时用平均摩尔质量来描述,常用的平均摩尔质量有:数均摩尔质量($\overline{M_n}$)、质均摩尔质量($\overline{M_m}$)和 Z 均摩尔质量($\overline{M_z}$)。它们的定义分别为

$$\overline{M_n} = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i} = \sum x_i M_i \tag{1-18}$$

式中,n_i ——摩尔质量为 M_i 的分子数;x_i ——摩尔质量为 M_i 的分子所占百分数或摩尔分数。凡利用溶液的依数性质,如沸点上升,冰点下降,蒸气压下降以及渗透压等测得的溶质的平均摩尔质量均称数均摩尔质量。

$$\overline{M_m} = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i} = \frac{\sum m_i M_i}{\sum m_i} \tag{1-19}$$

式中,m_i 是摩尔质量为 M_i 的分子的质量。用沉降速度法和光散射法测得摩尔质量均为质均摩尔质量,因为它们均与粒子的质量有关。用沉降平衡法测得的为 Z 均摩尔质量,它与粒子在 z 轴(即离心力场)方向的运动有关。

$$\overline{M_z} = \frac{\sum (m_i M_i) M_i}{\sum m_i M_i} = \frac{\sum n_i M_i^3}{\sum n_i M_i^2} \tag{1-20}$$

上述各种摩尔质量是用不同的方法测得的平均值。而摩尔质量的分布可用 Shultz 分布函数来表示

$$f(M) = \frac{1}{Z!}\left(\frac{Z+1}{M_m}\right)^{Z+1} M^Z \exp\left(-\frac{(Z-1)M}{M_m}\right) \tag{1-21}$$

式中,$M_m = \int_0^\infty Mf(M)\mathrm{d}m$ 为物质平均分子质量;Z 为分子大小分布参数,为永远大于零的正数,其值越大,表示试样中分子大小分布

越均匀。若用这一分布函数来描述数均摩尔质量及 Z 均摩尔质量,则得

$$\overline{M_n} = \frac{\int_0^\infty f(M)\mathrm{d}M}{\int_0^\infty (1/M)f(M)\mathrm{d}M} = \overline{M_m}\left(\frac{Z}{Z+1}\right) \tag{1-22}$$

$$\overline{M_z} = \frac{\int_0^\infty M^2 f(M)\mathrm{d}M}{\int_0^\infty Mf(M)\mathrm{d}M} = \overline{M_m}\left(\frac{Z+2}{Z+1}\right) \tag{1-23}$$

比较式(1-22)与式(1-23)得

$$\overline{M_n}:\overline{M_m}:\overline{M_z} = Z:(Z+1):(Z+2) \tag{1-24}$$

对于均分散体系,$Z\to\infty$,所以$\overline{M_n}=\overline{M_m}=\overline{M_z}$。对于多分散系 $Z>0$,则有$\overline{M_z}>\overline{M_m}>\overline{M_n}$,多分散性越大即 Z 值越大,这三个平均摩尔质量的差别就越大。因此,有时可以用$\overline{M_m}/\overline{M_n}$的比值作为多分散程度的量度。数均摩尔质量对高分子溶液中的低分子部分较敏感。而质均摩尔质量及 Z 均摩尔质量则对高分子摩尔质量部分较敏感。也就是说加入少量高分子摩尔质量的组分,会使$\overline{M_m}$和$\overline{M_z}$大大增加,而$\overline{M_n}$却变化不大。

除了上述三种常用的平均摩尔质量外,还有用粘度法求得的摩尔质量,称为粘均摩尔质量$\overline{M_\eta}$,通常它是介于$\overline{M_n}$和$\overline{M_m}$之间。还有用光拍频光谱(Optical beating technique)测得的摩尔质量为径均摩尔质量等。

(二)沉降分析

为了精确描述多分散系粒子的分布情况,往往采用粒子的大小分布曲线。而且在生产实际中遇到更多的是分散程度不高的体系(悬浮体、乳状液),粒子的半径一般在 0.1 μm 以上,该体系粒于的大小分布关系到产品的质量和生产工艺,沉降分析是测定粒子

大小分布的一种较简便的方法。

测定多分散体系粒子大小分布的实验装置如图1-10所示。在液面下放一个轻而薄的金属盘，用极细的金属丝（或玻璃丝）将盘与扭力天平连接，可随时记录其质量。盘子离液面距离为h，在t时间内落入小盘的沉积物的质量为m。沉积物包括两部分，一部分是半径超过某一数值r的粒子，t时间内可以完全沉降在盘上的质量为m，半径r_1可以将距离h值代入式(1-10)经如下形式计算得到。

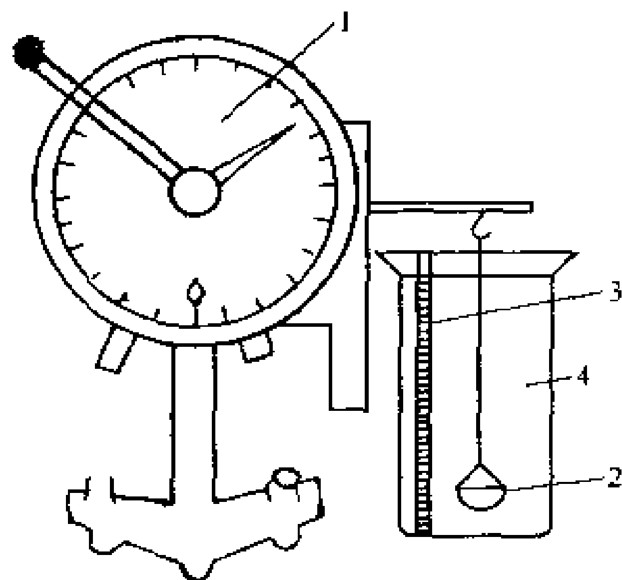


图1-10　扭力天平示意图

1—扭力天平；2—沉淀秤盘；3—毫米标尺；4—装悬浮体的烧杯

$$r_1 = \left[\frac{9\eta h}{2(\rho - \rho_0)gt}\right]^{1/2} \tag{1-25}$$

另一部分是半径小于r_1的粒子，这些粒子只有部分沉降在盘上，设这部分粒子沉积的速度是常数，即$v = \mathrm{d}m/\mathrm{d}t$，在$t$时间后这部分沉积物的质量为$t(\mathrm{d}m/\mathrm{d}t)$，所以在$t$时间内两部分沉积的总质量为

$$m = m_1 + t\frac{\mathrm{d}m}{\mathrm{d}t}$$

其中，m_1是在t时间内已经完全沉降在盘内的较粗粒子质量，而第二部分只是部分沉降的粒子质量，以t对上式微分，得

$$\frac{\mathrm{d}m}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}m_1}{\mathrm{d}t} + \frac{\mathrm{d}m}{\mathrm{d}t} + t\frac{\mathrm{d}^2m}{\mathrm{d}t^2}$$

即

$$\frac{\mathrm{d}m_1}{\mathrm{d}t}=-t\frac{\mathrm{d}^2m}{\mathrm{d}t^2} \tag{1-26}$$

要得到粒子大小的分布曲线,必须求 $\mathrm{d}m_1/\mathrm{d}r$,将 r 与 $\mathrm{d}m_1/\mathrm{d}r$ 作图,即是粒子分布曲线。$\mathrm{d}m_1/\mathrm{d}r$ 可由下式变换求得

$$\frac{\mathrm{d}m_1}{\mathrm{d}t}=\frac{\mathrm{d}m_1/\mathrm{d}t}{\mathrm{d}r/\mathrm{d}t} \tag{1-27}$$

由式(1-23)得

$$v=\frac{h}{t}=\frac{2(\rho-\rho_0)r^2g}{9\eta}$$

即

$$r=\left[\frac{9\eta h}{2(\rho-\rho_0)gt}\right]^{1/2}=\left(\frac{K}{t}\right)^{1/2} \tag{1-28}$$

将式(1-28)对 t 求导得

$$\frac{\mathrm{d}r}{\mathrm{d}t}=-\frac{1}{2}\left(\frac{K}{t^3}\right)^{1/2} \tag{1-29}$$

将式(1-26)、式(1-29)代入式(1-27),得

$$\frac{\mathrm{d}m_1}{\mathrm{d}r}=K't^{1/2}\frac{\mathrm{d}^2m}{\mathrm{d}t^2} \tag{1-30}$$

式中,$K'=2/K^{1/2}$。该式为粒子分布的基本方程式,若在实验过程中随时记录小盘内沉积物的质量 m,将 m 对 t 作图,得图 1-11,若在 t' 的一点作一切线,与纵坐标相交的截距为 A,即等于 m_1,因为

$$m_1=A=m-t\frac{\mathrm{d}m}{\mathrm{d}t}$$

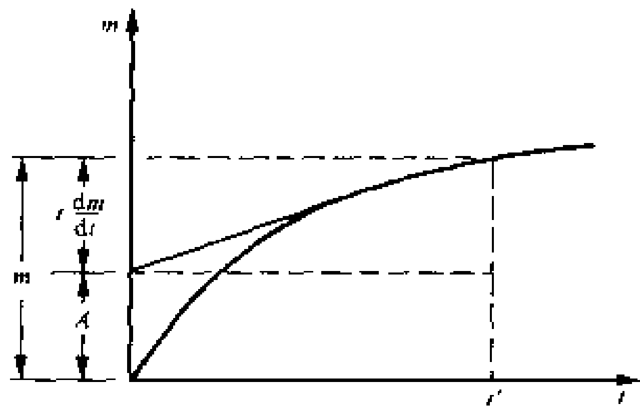


图 1-11 沉降曲线

从曲线上不同时间对应各点的切线,可得各个时间的切线在纵坐标的截距 A,这样,每个时间间隔 Δt 对应一个 ΔA,便有

$$\frac{\Delta A}{\Delta t}=\frac{\mathrm{d}A}{\mathrm{d}t}=\frac{\mathrm{d}m}{\mathrm{d}t}$$

将求得的 $\mathrm{d}m_1/\mathrm{d}t$ 代入式(1-26)，得到的 $\mathrm{d}^2m/\mathrm{d}t^2$ 再代入式(1-29)得 $\mathrm{d}m_1/\mathrm{d}r$，以不同时间 t 代入式(1-28)求得相应的 r，以 $\mathrm{d}m_1/\mathrm{d}r$ 对 r 作图，得相应的分布曲线图 1-12。

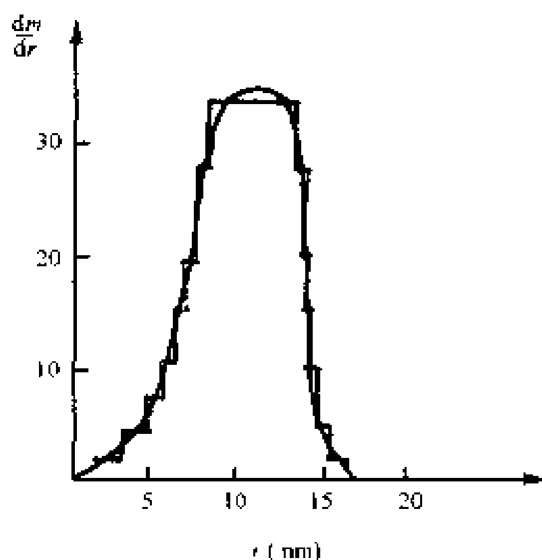


图 1-12　粒子大小分布曲线

(三)高分子的分级沉淀

摩尔质量分布曲线可用不同的实验方法测定。对于高分子溶液，可采用分级沉淀法，即根据同一种高分子物质中，摩尔量越大的在溶剂中的溶解度越小这一事实，将样品分成若干级分。例如在硝化纤维溶于丙酮的溶液中，可搅拌加入水(作为沉定剂)，则高摩尔量的级分首先沉淀出来，用离心机分出这部分沉淀。再向剩下的溶液中加入水，沉淀出摩尔量稍小的第二级分，再分离出来。继续加水直到得到 6～12 个级分。分别测出各级分的质量和平均摩尔质量(各级分中的分子仍不是均一的，只是比原样品均匀些)，就可以作出积分和微分质量分布曲线(图 1-13)。

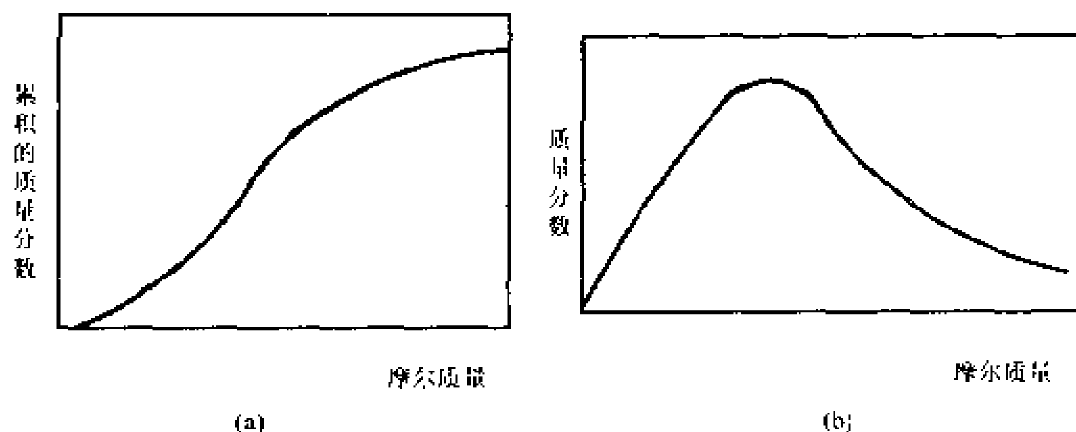


图 1-13　摩尔质量分布曲线

四、膜平衡

(一)渗透压

渗透压与前面讨论的扩散、沉降都属于分子的动力性质,面渗透压还属依数性质,即其效应的大小只取决于质点的数目浓度,而与质点的大小、形状无关。因此,渗透压与沉降平衡一样,属于平衡性质,可以应用热力学方法来研究。这是渗透压与扩散和沉降速度的重要不同之处。由于增液溶胶是热力学不稳定体系,加之渗透压效应很小,故渗透压法不易直接用于研究增液溶胶。对于大分子溶液,渗透压则是一个重要的研究方法,并有其独到之处。

通过溶液热力学的推导,理想溶液的渗透压与溶液浓度有如下关系

$$\frac{\Pi}{c}=\frac{RT}{M}$$

式中,Π 为渗透压;c 为质量浓度,以 $g\cdot ml^{-1}$ 表示;M 为溶质的摩尔质量。对于实际溶液,可用浓度的幂次方级数来表示渗透压,即

$$\frac{\Pi}{c}=RT\left(\frac{1}{M}+Bc+B'c^2+\cdots\right) \tag{1-31}$$

B、B'…称维里系数。高分子的摩尔质量不是单一的,所以渗透压应是各级摩尔质量贡献的总和,所以

$$\Pi = RT\sum(c_i/M_i) \tag{1-32}$$

因溶液总浓度 $c=\sum c_i$,故

$$\Pi = \frac{RTc}{\sum c_i/\sum(c_i/M_i)} \tag{1-33}$$

按数均分子量的定义,则

$$\Pi = RT\frac{c}{M_n} \tag{1-34}$$

或

$$\Pi = RT\left(\frac{c}{\bar{M}_n} + \bar{B}c^2 + \bar{B}'c^3 + \cdots\right) \tag{1-35}$$

式中，$\bar{B}$ 为平均维利系数，代表高分子溶液的非理想性。一般浓度低于 1% 的低分子溶液可以用理想溶液计算。但是 1% 的橡胶苯溶液的渗透压比用式(1-31)计算所得的高出约一倍，这种现象在高分子溶液中是普遍存在的，这是因为高分子溶质间相互作用比较强烈的缘故。所以要测定无限稀释下的渗透压，才能求得高分子的摩尔质量。

测定无限稀释溶液的渗透压是通过测定一系列不同浓度溶液的渗透压，以 Π/c 对 c 作图，外推到 Π/c 轴上，由截距 $RT/\bar{M}_n$ 就可以求得分子摩尔质量。由图 1-14 可见，曲线斜率与弯曲程度是代表与理想情况的偏离程度。这些曲线通常是向上弯曲的，图 1-14 表明：聚甲基丙烯酸甲脂在不同溶剂中的曲线斜率也各不相同，有的甚至为负值。当溶液浓度很稀时，若略去式(1-35)第二项以后的各项，不致引起太大的误差。所以一般只取前两项。这时的维里系数 B 代表了高分子链节之间，链节与溶剂分子之间相互作用的某种量度，并且反映了溶剂化的程度。在良溶剂中高分子溶解稀释后，使构型的方式增加，$B>0$。如果在不良溶剂中，高分子呈紧密线团型，线团聚结而不疏松，构型方式变化不大，B 值相对良溶剂要小。以上结果即说明，良性溶剂总是使溶液偏离理想溶液的程度大于不良溶剂。

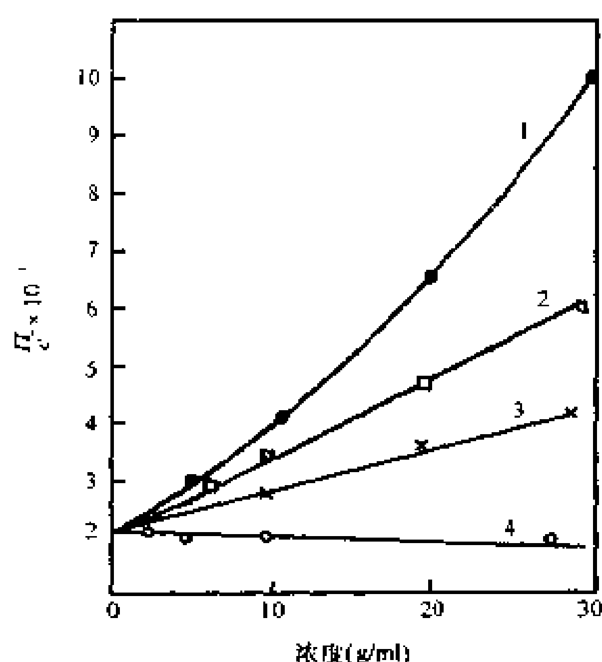


图 1-14 聚甲基丙烯酸甲脂在不同溶剂中的 $\pi/c \sim c$ 图

1—$CHCl_3$；2—苯；3—甲苯；4—间－二甲苯

（二）Donnan 平衡

前面所讨论的渗透压，仅限于高分子化合物是不带电的，如果是带电的聚电解质情况就复杂了。天然的生物聚合物大多是聚电解质，例如所有的蛋白质、核酸等都是聚电解质，所以研究聚电解质的渗透现象十分重要。若某高聚物 PX_z，进行如下解离



$$PX_z \longrightarrow P^{z+} + zX^-$$

式中，P^{z+} 代表聚电解质的大离子，z 代表电荷数，X^- 是一价阴离子。用半透膜将此高聚物溶液分开，P^{z+} 是不能透过的，而小离子虽然能透过，但由于大离子的影响需要保持电中性，所以在膜的两边不是均匀分布，这种不相等的平衡叫 Donnan 平衡。

若膜内为蛋白质的钠盐 $P^- Na^+$，膜外只有一种低分子 NaCl；而且半透膜只允许 Na^+；Cl^- 通过。开始时膜内的 Na^+ 虽然可以穿过半透膜，但要维持膜内外电中性，所以，膜外低分子电解质是成对地穿过半透膜面进入膜内，使膜内也有 NaCl 分子。开始时，从膜外往膜内透过的速度大于膜内往膜外透过的速度，到了一定时间以后，由于膜内 NaCl 浓度增加，使这两个速度恰好相等，这就达到了膜平衡。达到平衡时同一组分在膜两侧的化学势相等，即

$$\mu_{NaCl} = \mu'_{NaCl}$$

所以

$$RT\ln a_{NaCl} = RT\ln a'_{NaCl}$$

或

$$a_{Na^+} \times a_{Cl^-} = a'_{Na^+} \times a'_{Cl^-}$$

即

$$\frac{a_{Na^+}}{a'_{Na^+}} = \frac{a'_{Cl^-}}{a_{Cl^-}}$$

式中，a_{NaCl}，a'_{NaCl}分别为膜内外 NaCl 的浓度。稀溶液可以用浓度代替活度，如图 1-15 所示，到达平衡时

$$(m_1 + x)x = (m_2 - x)^2$$

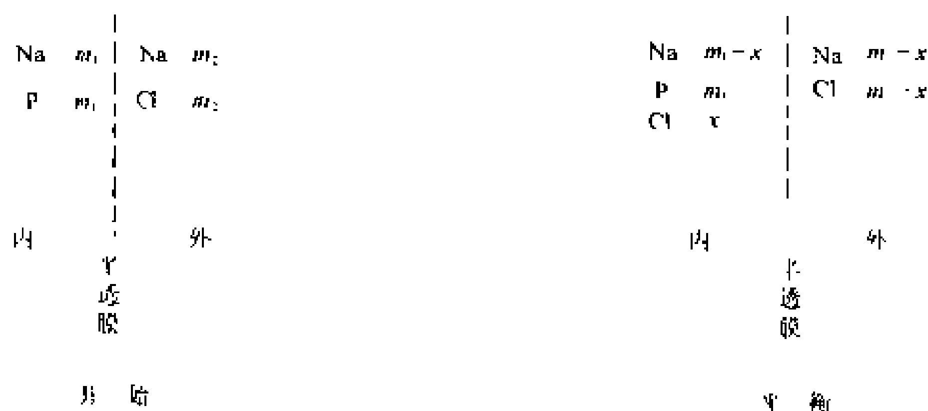


图 1-15 Donnan 平衡示意图

$$x = \frac{m_2^{\,2}}{m_1 + 2m_2} \tag{1-36}$$

式中，m 为体积摩尔浓度，下标 1，2 分别表示膜内外浓度，x 是由膜外进入膜内的体积摩尔浓度。因此膜内外 NaCl 浓度之比为

$$\frac{[\text{NaCl}]'}{[\text{NaCl}]} = \frac{m_2 - x}{x} = 1 + \frac{m_1}{m_2} \tag{1-37}$$

如果开始时膜外 NaCl 浓度很大，即 $m_2 \gg m_1$，则式 1-36 中的 m_1/m_2 可以忽略不计，$[\text{NaCl}]' = [\text{NaCl}]$。如果膜外 NaCl 浓度很稀，$m_2 \ll m_1$，则膜内外 NaCl 浓度之比约为 m_1/m_2，几乎都在膜外，可以认为没有 NaCl 进入膜内。

由于膜内外 NaCl 浓度不等，必然有一个附加渗透压。由膜内外浓度的差别所引起的总的渗透压是

$$\Pi = RT\{m + [\text{Na}^+] + [\text{Cl}^-] - [\text{Na}^+]' - [\text{Cl}^-]'\}$$

如果质量浓度($c/\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$)，$c = mM$，上式可改写为

$$\frac{\Pi}{c} = \frac{RT}{M}\left[1 + \frac{m + [\text{Na}^+] + [\text{Cl}^-] - [\text{Na}^+]' - [\text{Cl}^-]'}{m}\right] \tag{1-38}$$

设蛋白质分子的净电荷为 z，溶液中蛋白质的起始浓度为 $m/\text{mol dm}^{-3}$，为保持溶液的电中性，必有下列关系

$$[Na^+] = [Cl^-]' + zm \tag{1-39}$$

以及

$$[Na^+]' = [Cl^-]'$$

达平衡时有

$$[Na^+]\{[Na^+] - zm\} = [Na^+]'[Cl^-]'$$

即

$$[Na^+]' = [Na^+]\left\{1 - \frac{zm}{[Na^+]}\right\}^{1/2} \tag{1-40}$$

令 $y = [Na^+]$，并利用式(1-39)，(1-40)可得

$$[Cl^-]' = y - zm$$

$$[Na^+]' = [Cl^-]' = y\left(1 - \frac{zm}{y}\right)^{1/2}$$

将各项代入式(1-38)，经整理后得

$$\frac{\Pi}{c} = \frac{RT}{M}\left\{1 + \frac{y}{m}\left[1 - \left(1 - \frac{zm}{y}\right)^{1/2}\right]^2\right\} \tag{1-41}$$

将$(1 - zm/y)^{1/2}$项按二项式定理展开，则

$$\frac{\Pi}{c} = \frac{RT}{M}\left(1 + \frac{z^2 m}{4y} + \cdots\right)$$

取前两项，并将 $c = mM$ 代入上式，得

$$\frac{\Pi}{c} = RT\left(\frac{1}{M} + \frac{z^2 c}{4yM^2}\right) \tag{1-42}$$

如果电解质浓度较大，可直接用膜外浓度 m_2 代替 y，式(1-42)的右边第一项表示理想溶液的渗透压与分子摩尔质量的关系，第二项是与理想溶液的偏差，可以看作是聚电解质的维利系数 B

$$B = \frac{z^2}{4M^2 m_2} \tag{1-43}$$

式(1-42)可改写为

$$\frac{\Pi}{c} = RT\left(\frac{1}{M} + \frac{z^2 c}{4M^2 m_2}\right) \tag{1-44}$$

式中，m_2 是 NaCl 的摩尔浓度，用 Π/C 与 C 作图，用外推法所得截

距就能求出蛋白质的分子摩尔质量 M。

这里的维利系数与 Donnan 平衡有关,而膜平衡的效应决定于蛋白质净电荷量、蛋白质溶液的浓度和电解质浓度。因此要消除 Donnan 效应,应当采取如下措施:

1. 适当调节溶液的 pH 值,使蛋白质处于等电点附近,以降低蛋白质的电离。按理应调节溶液 pH 值在等电点最好,但蛋白质在等电点时容易凝结,所以常在偏离等电点的一个单位来测定渗透压。

2. 增加膜外扩散电解质的浓度。如 NaCl,使 $m_2 \gg m_1$,例如蛋白质浓度为 $0.02 \sim 0.03 g \cdot ml^{-1}$ 时,用 $0.1 mol \cdot dm^{-3}$ 的 NaCl 溶液就能使扩散离子所产生的压力差降低到实验误差范围之内。

3. 降低蛋白质溶液的浓度。

应当注意,式(1-43)中的 B 除了 Donnan 效应外,还应当把其他非理想性质考虑在内。这些性质是:高分子电解质之间、高分子电解质与小离子之间以及溶剂之间的相互作用等。

第三节 光学性质

一、光散射特性

(一)Tyndall 效应

晴朗的早晨站在户外,你可以看到天空是蔚蓝的,自己也仿佛沉浸在一片蓝光中。这是由于从一个方向射入大气层的阳光,被空气分子散射到各个方向。要是没有大气层,白天的天空也将是漆黑的虚空。大气层就是一种胶体分散系-气溶胶。大气层的这一光学现象代表了胶体体系的一个共同特性。光与物质间的相互作用包括几种形式,如光吸收、光反射和光散射。光吸收与粒子性质有关;当粒子直径大于入射光波长时,粒子主要起反射作用;粒子直径小于入射光波长时,发生散射。可见光的波长约在 400 ~

700nm 之间，而溶胶粒子大小约为 1 ~ 100nm，小于可见光的波长，因此，胶体体系的 Tyndall 效应的光是散射光，它可以理解为从人射波取走光能量，随后又将这能量的一部分再发射出来的过程。

(二)超显微镜

1903 年 Zigmondy 根据溶胶具有 Tyndall 现象的性质设计成超显微镜。他让光线从侧面照射到溶胶中，用普通光学显微镜从人射光的垂直方向观察，可以看到在暗的视野中运动中的亮点。这些亮点不是粒子的真实形象而是粒子散射的光。

超显微镜有各种形式，图 1-16 是缝隙式超显微镜的示意图。超显微镜并没有提高显微镜的分辨率，只是利用光散射的原理使单个粒子的散射光被观察到。然而，超显微镜却是研究胶体分散系的一个十分有用的工具。它不仅可以测定胶粒的大小及形状，还可以研究聚沉过程的动力学和沉降平衡。

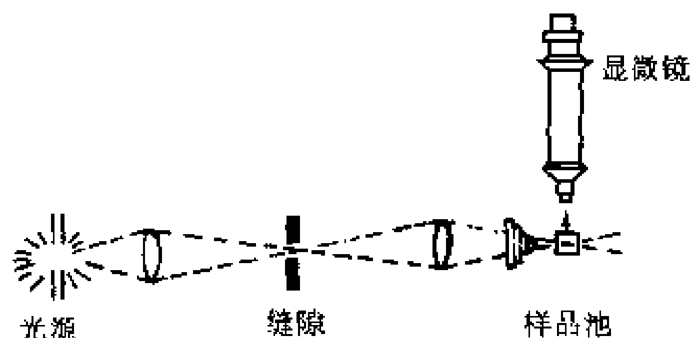


图 1-16　缝隙式超显微镜示意图

二、光散射的基本原理：Rayleigh 散射

当粒子半径远小于人射光波长，并设人射光为单色偏振光时，光沿图 1-17 的 x 轴方向传播。光波中的电矢量 E 沿 z 轴方向偏振，而磁矢量 H 沿 x 轴方向偏振。由于光波电磁场中的磁场与分子中外层电子的作用远小于电场与外层电子的作用，所以在实际中只考虑电场的作用。

根据光的电磁场理论，人射光的电场强度可表示为

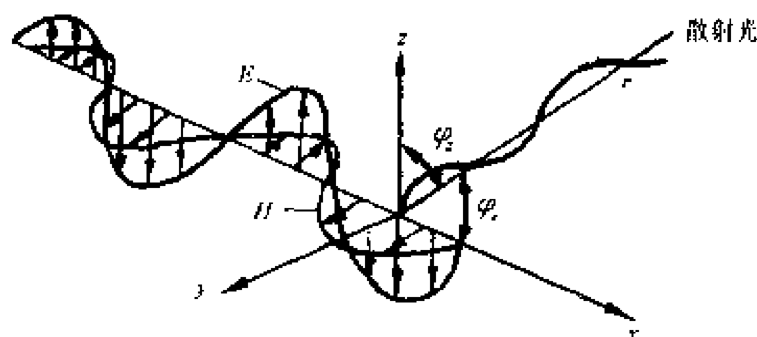


图 1-17　光电磁场与粒子光散射坐标的关系

$$E = E_0\cos 2\pi\left(vt - \frac{r}{\lambda}\right) \tag{1-45}$$

式中，E_0 为最大电场强度；λ 为入射光波长；v 是入射光频率；r 为 x 轴方向传播的距离；t 是传播时间。

光波中的电矢量使粒子中分子的外层电子相对其平衡位置作强迫振动，在粒子上产生了按入射光的频率作振动的偶极子，偶极子再以次光源的形式辐射出散射光。在距原点为 r，与入射光偏振方向成 F 处，散射光的电场强度（振幅）为

$$E_r = \left(\frac{4\pi^2\alpha E_0\sin\varphi}{\lambda^2 r}\right)\cos 2\pi\left(vt - \frac{r}{\lambda}\right) \tag{1-46}$$

式中，α 为极化率。

光强与电场强度的平方成正比。在上述位置的光散射强度应为

$$i \propto \frac{16\pi^4\alpha^2 E_0{}^2\sin^2\varphi}{\lambda^4 r^2}\cos^2 2\pi\left(vt - \frac{r}{\lambda}\right) \tag{1-47}$$

同样，对于入射光强也有

$$I_0 \propto E_0{}^2\cos^2 2\pi\left(vt - \frac{r}{\lambda}\right) \tag{1-48}$$

若将自然光的电场强度分解为互相垂直的二个振动的平均光强之和来表示，则式(1-47)与式(1-48)之比为

$$\frac{i}{I_{0,u}}=\frac{i_v+i_h}{2I_0}=\frac{1}{2}\frac{16\pi^4\alpha^2}{\lambda^4r^2}(\sin^2\varphi_y+\sin^2\varphi_z) \tag{1-49}$$

其中，下标 v 代表垂直偏振光的强度，h 代表水平偏振光的强度

$$\frac{i_v}{I_{0,v}}=\frac{16\pi^4\alpha^2\sin^2\varphi_z}{\lambda^4r^2}$$

$$\frac{i_h}{I_{0,h}}=\frac{16\pi^4\alpha^2\sin^2\varphi_y}{\lambda^4\alpha^2}$$

$I_{0,v}=I_0$，$h=I_0$，那么自然光入射光的强度 $I_{0,u}=2I_0$。式(1-49)为自然光的散射光强度与入射光强度之比。另外，从图 1-17 的几何关系可以看到

$$\cos^2\varphi_x+\cos^2\varphi_y+\cos^2\varphi_z=1 \tag{1-50}$$

因有 $\cos^2\varphi=1-\sin^2\varphi$，将其代入式 1-50，并整理得

$$\sin^2\varphi_y+\sin^2\varphi_z=1+\cos^2\varphi_x \tag{1-51}$$

将式(1-51)代入式(1-49)得

$$I=\frac{8\pi^4\alpha^2I_{0,u}}{\lambda^4\gamma^2}(1+\cos^2\varphi_x) \tag{1-52}$$

此式为自然光的散射公式，$I_{0,u}$为入射光的光强，在 yz 平面内其散射光强的角度分布如图 1-18 示，从式(1-52)可以看出散射光强与 φ_z 之间的关系。光散射面是以 y 轴为中心旋转的哑铃曲面。当 $\varphi_x=0°$和 180°时，散射光强度最大，且 $i_v=i_h$，此时散射光为非偏振

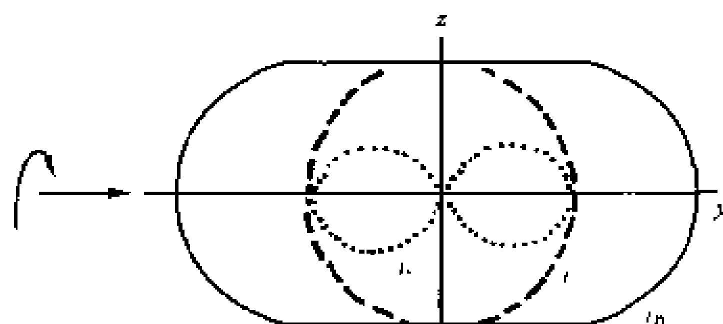


图 1-18　散射光强示意图

光；当 $\varphi_x=90°$时，散射光强度最小，因此时垂直偏振光 $i_v=0$，所以在 xz 平面内的散射光只由水平偏振光 i_h 组成。

以上 Rayleigh 光散射理论构成了散射光的理论基础，从上述讨论知道，它讨论的是单位体积内只有一个散射中心，所以散射光强度是由一个粒子所提供的。在此基础上进行不同的修正后，可以将其应用范围推广到粒子尺寸小于 $\lambda/20$ 的气溶胶、溶胶以及粒子尺寸大于 $\lambda/20$ 的溶胶或高分子溶液等体系。

三、应用

(一)粒子半径小于 $\lambda/20$ 的稀溶胶

对于稀溶胶，粒子的间距很大，并设粒子半径远远小于入射光波长，大约为波长的 $\lambda/20$ 时，散射光互不干涉，因此单位体积内散射光强度应当是该体积内各散射质点的散射光之和，于是得

$$i(r,\theta)=\left(\frac{8\pi^4\gamma^2}{\lambda^4\gamma^2}\right)I_{0,u}N(1+\cos^2\varphi_x) \tag{1-53}$$

式中，N 代表单位体积内的粒子数目。如果胶体粒子在体系内排列十分整齐，像晶格那样，则使散射光消失，强度为零。但是由于 Brown 运动的关系，溶胶粒子的排列完全是无序的，使得散射光的相互干涉接近于零，散射现象比较明显。

在 Rayleigh 散射公式(1-53)中应用 Lorenz-Lorentz 方程

$$\frac{n_2^2-n_1^2}{n_2^2+2n_1^2}V=\frac{4}{3}\pi\alpha \tag{1-54}$$

式中，n_1，n_2 分别为分散相和分散介质的折射率；V 是单个粒子的体积；α 为极化率，它可以表示为

$$\alpha=\frac{3}{4\pi}V\left(\frac{n_2^2-n_1^2}{n_2^2+2n_1^2}\right) \tag{1-55}$$

将式(1-55)代入式(1-53)，得

$$i(r,\theta)=\frac{9\pi^2V^2}{2\lambda^4r^2}\left(\frac{n_2^2-n_1^2}{n_2^2+2n_1^2}\right)^2I_{0,u}N(1+\cos^2\varphi_x) \tag{1-56}$$

此即粒子半径小于 $\lambda/20$ 时，稀溶胶的 Rayieigh 散射公式。这一关系式说明以下几个规律：

1. 在上述粒子大小范围内的散射光强与入射光的波长的四次方成反比，因此，入射光的波长越短，引起的散射光越强。如果入射光是白光，那么散射光中主要是蓝色、紫色，则透射光中就出现红色或橙色光，散射光的颜色与透射光的颜色正好为互补色。这就是晴朗、无污染的天空呈蔚蓝色的，夕阳西下时为橙红色的原因。

2. 散射光与体系的折射率有关。分散相与分散介质的折射率相差越大，散射光就越强。反之，如果界面比较模糊，固体表面上亲液性较强，那么散射光就较弱，不能显示出 Tyndall 效应。

3. 散射光强度与单位体积内的粒子数目成正比。

4. 散射光强度与入射光强度成正比，因此入射光必须聚敛，这样才能在超显微镜下观察到粒子的光点。

另外，散射光的强弱还取决于测定方法及仪器构造，即 i 与 r 及 q 有关。为了消除这两个参数的影响，采用一个叫 Rayleigh 比 R_θ 的物理量，其定义为

$$R_\theta = \left(\frac{ir^2}{I_{0,u}}\right)_\theta\left(\frac{1}{1+\cos^2\varphi_x}\right) \tag{1-57}$$

若入射光沿 x 轴方向传播时，则 $\varphi_x=\theta$（散射角）。此时的 Rayleigh 比为

$$R_\theta = \left(\frac{ir^2}{I_{0,u}}\right)_\theta\left(\frac{1}{1+\cos^2\theta}\right) \tag{1-58}$$

因此，

$$R_\theta = \frac{9\pi^2 N}{2\lambda^4}\left(\frac{n_2{}^2-n_1{}^2}{n_2{}^2+2n_1{}^2}\right)^2 v^2 \tag{1-59}$$

将 N 改为质量浓度，用 $c(\mathrm{g\cdot ml^{-1}})$ 来表示，若每个粒子的体积为 V，ρ 为其密度，则 $NV\rho=c$，式(1-59)可改写为

$$R_\theta = \frac{9\pi^2}{2\lambda^4}\left(\frac{n_2{}^2 - n_1{}^2}{n_2{}^2 + 2n_1{}^2}\right)^2 \frac{c}{\rho}v \qquad (1\text{-}60)$$

若已知质量浓度为 c，从测得散射光的强度，利用式(1-60)可以算出粒子的体积 v，因此用光散射法，可求得粒子大小。

综上所述，对于粒子半径小于 $\lambda/20$ 的各向同性的小粒子，浓度很稀，并且粒子是不导电的，那么 Rayleigh 散射公式能很好地代表实验结果，能满足这些条件的体系，称为 Rayleigh 体系。当粒子半径大于 $\lambda/20$，甚至大于入射光波长 λ 时，情况就会变得复杂得多。

(二)粒子半径大于 $\lambda/20$ 的溶胶

式(1-52)和式(1-53)的关键是要求每个粒子相距足够远，这样每个粒子可视为独立的散射源。但当粒子半径较大和溶液中粒子间距较近时，从不同中心发出的波间出现干涉作用。如果粒子是无序排列并且位置固定，溶液中的所有散射光将因干涉而全部被抵消掉。然而，当用超显微镜观察溶胶粒子的分布时发现，从溶胶的整体来看，粒子的分布是均匀的。若从一个很小的体积元来观察粒子的分布，由于分子的运动，液体中瞬间小体积内粒子的数目是在一平均值上下波动。这种分子运动导致在分子水平上的小的密度涨落，称为涨落现象。由此可以看出，粒子半径大于 $\lambda/20$ 或和溶液中粒子间距较近时，体系散射光的散射中心并非单个粒子，而是产生瞬间密度涨落的小体积元。事实上，真溶液、高分子溶液以及大气中都存在涨落现象。因此，涨落现象是胶体体系的包括光学性质在内的一些物理化学性质的基础。考虑到密度的涨落引起小体积元的极化率、折射率以及其他物理量的涨落，并略去一系列的推导，得到下式

$$i(r,\theta) = \frac{2\pi^2 n^2 (\mathrm{d}n/\mathrm{d}c)^2 (1+\cos^2\theta)c}{N_0\lambda^4 r^2[(1/M)+2Bc]} I_{0,u} \qquad (1\text{-}61)$$

式中，n 为溶质的折射率；B 为第一维利系数；M 为溶质的摩尔质量，从上式可以看出，通过测定溶液的光散射，可以求出溶质的摩

尔质量；N_0 为 Avogadro 常数。因影响实验结果的因素比较多，这里引入 Rayleigh 比 R_θ，并且把溶液的光学性质和其他常数合并为一个光学常数 K，即

$$K=\frac{2\pi^2 n^2(\mathrm{d}n/\mathrm{d}c)^2}{N_0\lambda^4}$$

所以式(1-61)可以简写为

$$R_\theta=\frac{Kc}{(1/M)+2BM}$$

或

$$\frac{Kc}{R_\theta}=\frac{1}{M}+2Bc \qquad (1\text{-}62)$$

若以 Kc/R_θ 对 c 作图，得一直线，其截距和斜率分别为

$$截距=1/M, \qquad 斜率=2B$$

从截距可以得到溶胶粒子的摩尔质量。式 1-62 中的 K 是体系的光学性质常数，波长 λ 和折射率 n 能通过仪器精确测量；但是浓度的变化对折射率的影响并不大，折射率的浓度梯度 $\mathrm{d}n/\mathrm{d}c$ 项在稀溶液条件下很不容易测准。近年来使用干涉仪(或试差折射仪)可测准到小数点后的六位数值，因此能测定纯溶剂和稀溶液之间折射率的差别，这就可以满足光散射实验的要求。光散射仪的简单示意图如图 1-19。光源为一汞灯，在其前面放置一滤光片，提供单色辐射。多数情况下选取 436nm 或 546nm 波长。样品需绝对干净，避免任何微小灰尘，因此要经过玻璃砂漏斗过滤或离心除去杂质。装样品的散射池是八角形的石英皿，平面角度分别为：0°、45°、90°、135°和 180°。散射光强度是通过一个光电倍增管测量，它以散射池为圆心任意

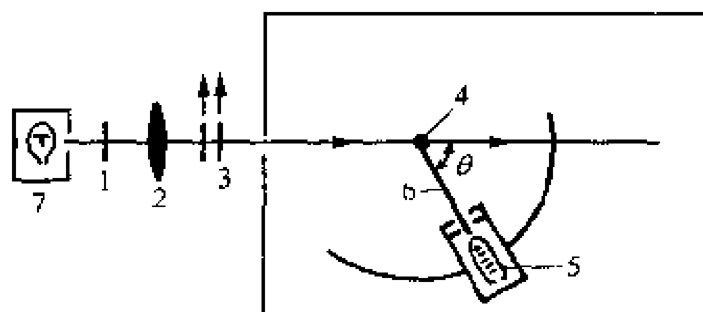


图 1-19 光散射仪示意图

1—滤光片；2—聚光镜；3—光栅；4—样品；5—光电倍增管；6—光缝；7—光源

转动,其角度是指入射光线夹角 θ。所以透射光强度就是在 0°的位置上光的强度。

(三)高分子溶液的 Zimm 图

除了较小的球蛋白外,绝大多数高分子化合物都超过了光的波长,因此这些大分子溶液的光散射不可避免要产生干涉现象。通过对这一现象的光学分析可以得到大分子分子摩尔质量与散射光强度间的关系式,即

$$\frac{Kc}{R_\theta}=\left(\frac{1}{M}+2Bc\right)\left(1+\frac{16\pi^2 R_g{}^2}{3\lambda^2}\sin^2\frac{\theta}{2}\right) \tag{1-63}$$

式中,R_g 是粒子旋转半径。从上式可以看出,通过测定散射光强就能获得分子摩尔质量 M。但是这里需要两个外推值,即角度 θ 和浓度 c 都要外推到零。Zimm 解决了这个问题,他在一张图内运用两种外推求得 M 及旋转半径 R_g。此法称为 Zimm 法。其具体过程如下:

在一定浓度的溶液中测得 K 值及某一散射角 θ 下的 R_θ 值,然后以 $Kc/R_\theta \sim (\sin^2\frac{\theta}{2}+Kc)$ 作图(其中 K 为任意选择的一个常数,用以调整点之间距离,例如取 $K=2\ 000$ 等),在图上得到一实验点。在此浓度下改变 θ 值,则得到一系列实验点。在另一浓度下同样也可以得到一系列不同 θ 值的实验点。这样可以得到如图 1-20 所示的两族曲线相交的网络状 Zimm 图。下面讨论 Zimm 图的几种极限情况。

第一,当 $\theta=0$ 时,式(1-63)还原为式(1-62)的形式

$$\frac{Kc}{R_\theta}=\frac{1}{M}+2Bc$$

在图中将一浓度不同 θ 的实验点连接起来,并外推到 $\theta=0$ 处,可得一外推点。将不同浓度的外推点连成一直线,此直线方程即为式(1-62),其斜率 $=2B$,截距 $=1/M$,如图 1-20(b)所示。

第二,当 $c=0$ 时,式(1-62)可化简为

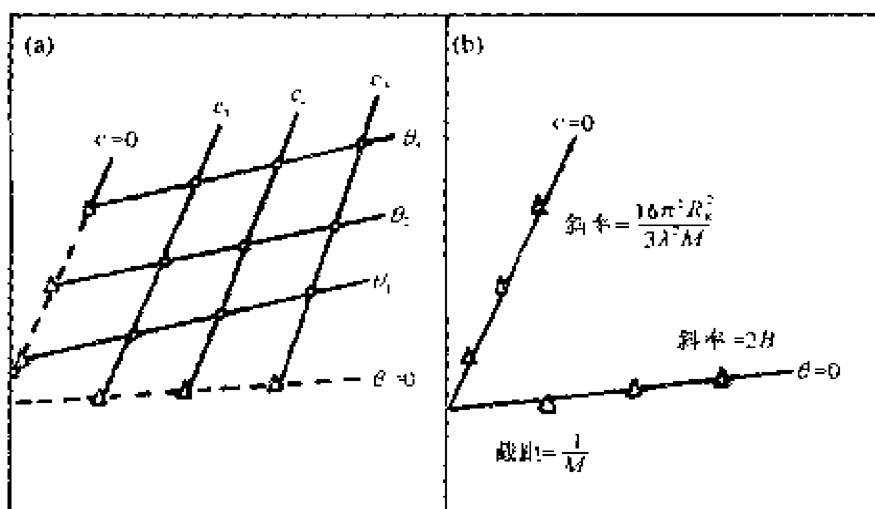


图 1-20 Zimm 图[3]

(a)实验点;(b)外推到 $c=0$ 或 $\theta=0$ 时的极限点

$$\frac{Kc}{R_\theta}=\frac{1}{M}\left(1+\frac{16\pi^2 R_g{}^2}{3\lambda^2}\sin^2\frac{\theta}{2}\right) \tag{1-64}$$

在 Zimm 图中,将同一 θ 值而又不同 c 值的实验点连接起来外推至 $c=0$ 处,则得一外推点。将不同 θ 的外推点连成一直线,此直线方程即为式(1-64)。直线的斜率 $=16\pi^2 R_g{}^2/3\lambda^2 M$,截距 $=1/M$,如图 1-20(b)所示。

第三,当 $c=0,\theta=0$ 时,则式(1-62)简化为

$$\frac{Kc}{R_\theta}=\frac{1}{M} \tag{1-65}$$

在 Zimm 图中即为 $c=0$ 及 $\theta=0$ 二极限线的交点,此交点必然落在横坐标为 0 处,其纵坐标截距为 $1/M$,从而可以求得分子摩尔质量 M。

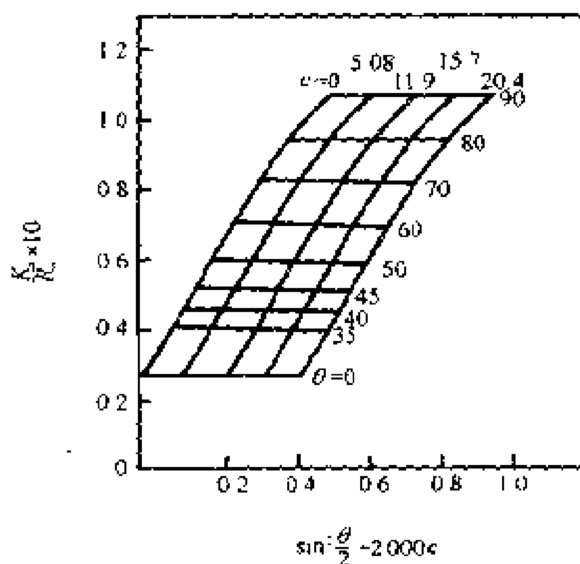


图 1-21 DNA 溶液的 Zimm 图

图 1-21 是脱氧核糖苷酸

(DNA)溶液的 Zimm 图。在 Zimm 图中实际上的等浓度线或等散射角线不一定呈直线,可能呈略微弯曲的曲线。但这并不影响外推法求分子量。从图 1-21 求得 DNA 的分子摩尔质量为 4×10^6g/mol。而从 $c = 0$ 线的斜率及截距可以求得旋转半径 R_g。由此求得 DNA 的 $R_g = 117$nm。

(四)其他

光散射光谱在化学、化工中还有很多应用。例如,通过其半峰高半波宽等计算高分子的移动扩散系数、水力半径 R_h;通过测定流体的流速,研究快速反应动力学以及物系的相转变过程等。

第四节 流变学性质

流变学是研究物质在外力作用下流动与变形的科学。因此,它所涉及的范围很广。胶体化学范围内的流变学,要明确有关胶体体系各种力学性质的名词概念;这些力学性质间的相互关系,它们所反映的胶体的内在结构,以及粒子与粒子之间、粒子与溶剂之间的相互作用等微观信息。

研究流变学一般有两种途径,一种是用流体力学中的数学方式建立起一些方程式(如运动方程和连续方程等)来描述体系的流变性[4],而不去追究其内在原因;另一途径是将体系观察到的力学行为与物体的内部结构联系起来,并建立相应的关系式说明这些关系。这里采用第二种途径。目前的流变学研究还停留在定性说明阶段。尽管如此,体系的流变学性质在工业上都占有十分重要的地位,例如造纸、纺织、食品、塑料、橡胶以及油漆和钻井泥浆等工业的产品质量,工艺流程的设置往往都取决于它们的流变学性质。

一、粘度

(一)粘度的定义

粘度是表示体系对流动的阻力的一种性质,它可以理解为液

体流动时所表现出的内磨擦。想象某液体平滑地流过一平板，且平行于平板运动。由于液体的粘性.其速度将随离板面的距离而变化。将液体想象为一组与板面平行的液层，每一层都作匀速运动，其速度 v 随各层至板面的距离 x 变化，用速度梯度 $\mathrm{d}v/\mathrm{d}x$ 表示。液体的这种形变称为切变，所以速度梯度也称切速率，用 D 表示。作用在单位面积流动液层上的切应力 τ 和单位体积流动液体中能量的消耗速度 $\partial E/\partial t$ 与 $\mathrm{d}v/\mathrm{d}x$ 的关系可分别表示为

$$\tau = \eta \frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}x} = \eta D \tag{1-66}$$

$$\frac{\partial E}{\partial t} = \eta\left(\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}x}\right)^2 = \eta D^2 \tag{1-67}$$

式中，比例数 η 为液体的粘度，因此式(1-66)、(1-67)均可看作液体粘度的定义，式中的切速率只有在层流状态下才有意义。凡服从这种简单比例关系的液体均称为牛顿流体，这种粘度称为牛顿粘度。

(二)Einstein 粘度公式

对于纯液体的粘度可用式(1-66)表示，它只是 τ 与 D 关系式中的比例常数。溶液中存在胶体大小的粒子，在流动过程中这些粒子将额外消耗流动液体中的能量，使粘度增加，如图 1-22 所示。在切应力不变的情况下，粘度增加的程度与粒子的大小、形状、粒子间的相互作用以及粒子的溶剂化程度等有关。对于有两相存在的溶胶或悬浮体，Einstein 首先假设了一个理想的模型：(1)分散粒子是球形的，它远大于介质的分子，但远小于容器；介质是连续的；(2)粒子是刚性的，完全为溶剂所润湿，而液体是不可压缩的；(3)分散相的含量很少，粒子间无相互作用；(4)溶液处于层流状态，没有湍流现象。在此模型的基础上.Einstein 根据流体力学的方法，导出下式

$$\eta/\eta_0 = 1 + 2.5\varphi \tag{1-68}$$

式中，η，η_0 分别为分散体系(或溶液)和分散介质(或纯溶剂)的粘

度；φ 为分散相在全部分散体系中所占的体积分数。

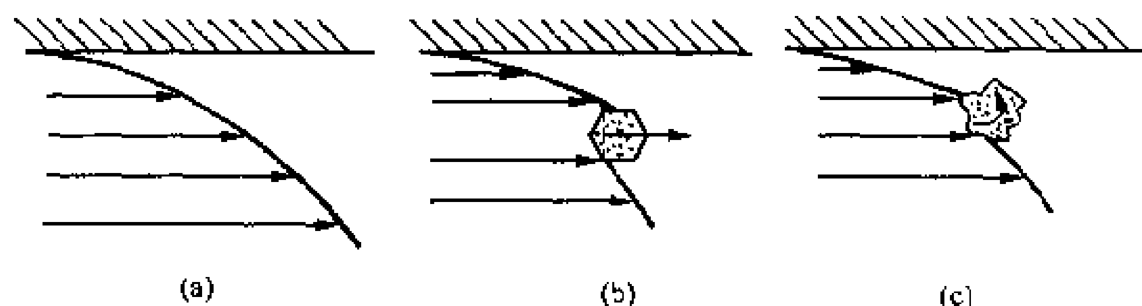


图 1-22　流动形式示意图

(a)静止壁面附近的纯液体；

(b)含有不转动质点的分散体；(c)含有转动质点的分散体

从式(1-67)可以看出，上述体系的粘度是由分散粒子所占的体积分数决定的，与粒子的大小、性质等无关。Einstein 及其后人通过实例验证，当 $\varphi<0.1$ 时，结果与式(1-68)相符(见图 1-23)。

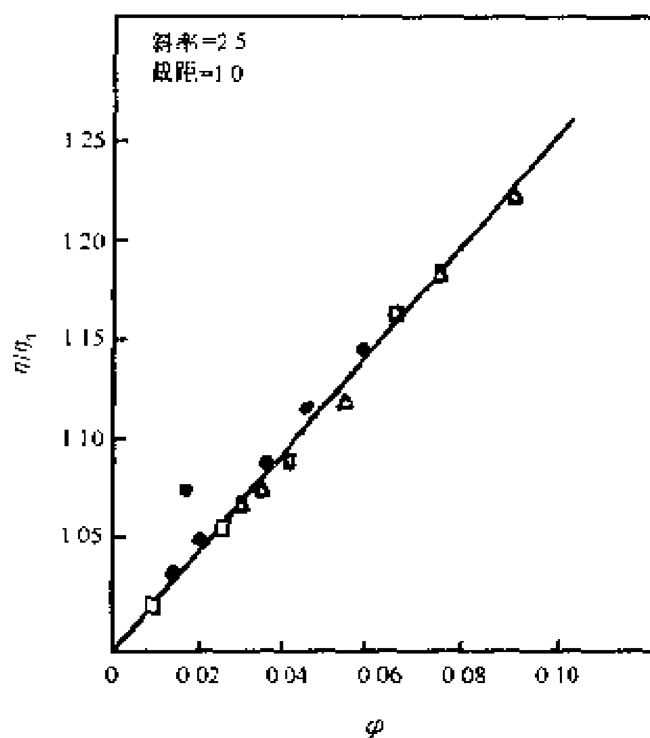


图 1-23　各种不同性质和大小的球粒悬浮液的粘度

△—玻璃球，$R=8.0\times10^{-4}$；●—真菌，$R=4.0\times10^{-8}$；

□—酶，$R=2.5\times10^{-6}$

(三)球形浓分散系的粘度

同样是球形粒子，但分散相很浓，Einstein 公式就不适用了。因为此时分散相粒子间的相互作用不能忽略，它使得液体流动时的粘度升高，最常见的粘度公式为

$$\eta/\eta_0=1+2.5\varphi+14\varphi^2+\cdots \qquad (1-69)$$

式中各常数是 Simha 从理论上证得的，但从实验测得等号右边第三项系数在 5～8 之间。

（四）非球形粒子悬浮体的粘度

当分散相粒子的形状为棒状或椭球时，由于这些粒子的不对称性，就必须考虑它们在流线中采取择优取向的可能性。另外，在相同粒子体积的情况下，非球形粒子比球形粒子具有更大的有效水力体积。这些都将使得粘度理论复杂化。然而，对于粒子为任意形状的稀分散体系，同样可以采用 Einstein 公式的简单形式

$$\eta/\eta_0 = 1 + K\varphi \tag{1-70}$$

式中，K 为粒子的形状系数，通常随粒子的不对称性增加而增大。

对于长椭球体分散系的粘度，Simha 将其推导出下式

$$[\eta] = \frac{14}{15} + \frac{(a/b)^2}{15[\ln(2a/b) - \lambda]} + \frac{(a/b)^2}{5[\ln(2a/b) - \lambda + 1]} \tag{1-71}$$

式中，$[\eta]$为特性粘度（$[\eta] = \lim\limits_{c\to 0}[(\eta/\eta_0 - 1)]/c = \lim\limits_{c\to 0}\eta_{sp}/c$；$\eta_{sp}$ 称增比粘度；η_{sp}/c 称比浓粘度）；a/b 是非球形粒子的轴比率，a 为长轴，b 为短轴，λ 是与粒子形状有关的常数；对于椭球体 $\lambda = 1.5$，对于圆柱棒体 $\lambda = 1.8$。

（五）高分子溶液的粘度及其分子摩尔质量

对于高分子溶液，即使浓度很低时也使溶液的粘度增加很多。同系物的链状大分子，分子量越大，一定重量浓度的溶液的粘度也越大。因此，科学家们寻求利用粘度测定高分子物质分子摩尔质量的方法。1930 年德国的 Staudinger 首先提出溶液粘度与高分子溶质分子摩尔质量的关系式

$$[\eta] = KM^{\alpha} \tag{1-72}$$

此式即为 Staudinger 公式。式中，K、α 为物系的特征常数，取决于高聚物及溶剂的性质，可近似看作与其分子摩尔质量无关。α 值与高聚物分子链的构型有关，一般在 0.5～1.0 之间。在良性溶剂中，高聚物分子伸展得较好，则 $\alpha > 0.5$；在不良溶剂中，高聚物分

子卷成线团状，则 $\alpha=0.5$。一些高聚物溶液的 K 和 α 值可在有关手册中查到。

若已知物系的 K 和 α 值，通过实验测得特性粘度 $[\eta]$，就可利用式(1-72)求得高聚物的分子摩尔质量。以某血清蛋白为例，因 $[\eta]=\lim_{c\to 0}\eta_{sp}/c$，测定不同温度所对应的 η_{sp}，以 (η_{sp}/c) — c 作图 1-24，并外推至 $c=0$ 处，求得 $[\eta]=4.8\times10^{-2}\ m^3kg^{-1}$。用粘度方法求得的摩尔质量为粘均摩尔质量 $\bar{M}_\eta$，其值处于数均摩尔质量 $\bar{M}_n$ 和质均摩尔质量 $\bar{M}_m$ 之间，即 $\bar{M}_n<M_\eta<\bar{M}_m$。当 $\alpha=1$ 时，$\bar{M}_\eta=\bar{M}_m$。

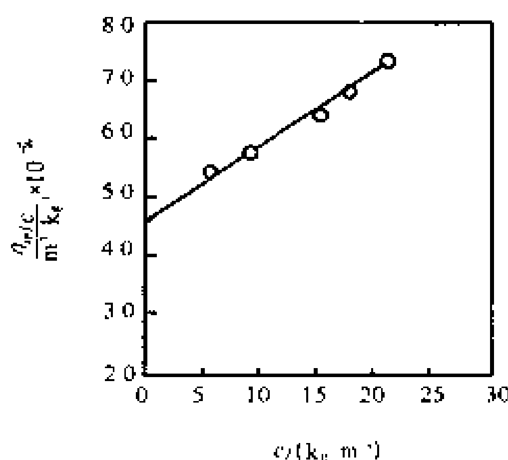


图 1-24 蟹血清蛋白的特性粘度曲线

二、流型简介

在流变学中常以切速率 D 为纵坐标，切应力 τ 为横坐标作图，在图中得到的曲线为流变曲线，曲线的形状又可分为若干种流型。前面讨论的纯液体、低分子的稀溶液，或分散体系的分散相含量很少的情况下的体系，均属于牛顿型流体。牛顿型流体的一个重要特点是在 D — τ 图中曲线为一过原点的直线，即在任意小的外力作用下液体就能流动，用粘度这一数值就能表征牛顿体系的特性。有些体系的粘度随切速率的增加而减少，这种现象称之为切稀现象；还有一些体系是粘度随外切力的增加而增加，这种现象称之为切稠现象。根据经验，流变曲线基本分为四种流型，它们是牛顿型、塑性型、假塑性型和胀性型体系(见图 1-25)。图 1-25 曲线上任何一点的粘度是这点上切应力与切速率之比，也就是曲线上任一点的余切。通常称这种粘度为视粘度，并将牛顿型流体之外的其他流体统称为非牛顿型流体。下面对非牛顿流体的各种流

型加以讨论。

(一)塑性流体

当一物体所受切力超过某一限度时,其形状的改变是永久的,但当切力低于这一限度时,则物质属于弹性变形,切力一旦撤消,变恢复保持其原状,该物体是可塑的,像油漆、制陶粘土及沥青等,因此称为塑性流体。这类流体的流变曲线见图 1-25b。在理想状态下,当切力为 f_B 时物系开始流动,所以 f_B 称为该塑性流体的屈服值。实际上,切力为 f_B 之前物系就开始流动,但并非全部发生变形,而只是容器边缘地区发生变形,产生滑动,带动中间未变形部分一起向前移动,形成塞流。随切力的增大,塞流部分逐渐减少,在 $D-\tau$ 关系曲线刚刚变为直线时所对应的切力之后,流动形式与牛顿流体完全一样。

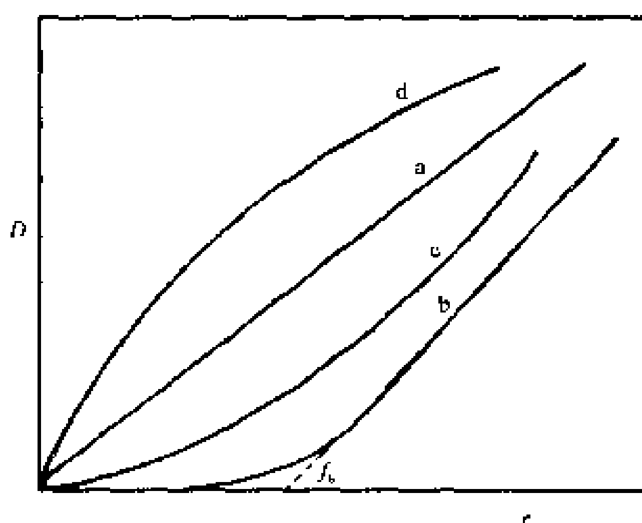


图 1-25 用转筒式粘度计测得的四种流型
a—牛顿型;b—塑性型;
c—假塑性型;d—胀性型

塑性流体的流变公式可由下式表示

$$\tau - f_B = \eta_p D \tag{1-73}$$

式中,η_p 为塑性粘度,其值为图中直线部分斜率的倒数。

事实上,塑性流体由于粒子的不对称性,水化及 Zeta 电势(见第五章)减弱等使得部分粒子间的引力占优势,导致形成疏松而有弹性的网状结构,要使体系流动,必须破坏粒子之间的网状结构,使粒子产生相对运动,破坏这一结构的最小切力即为屈服值,超过屈服值以后,体系才开始流动,对于流动的物系粒子间的吸引力依然存在。结构的拆散和重新形成在流动时可同时发生,在切速率

不太高的情况下，可达到结构重新形成和拆散速率相等的稳定态。所以，此时物系具有一个近似恒定的塑性粘度 η_p。

(二)假(准)塑性流体

图 1-25 中曲线 C 为假塑性流体的特征流变曲线，这种流型的特点是：(1)体系无屈服值，流变曲线从原点开始；(2)视粘度随切速率的增加而减少，这种现象称为切稀现象。属于这类流型的物系有高浓度的小颗粒分散系，以及羧甲基纤维素、淀粉、橡胶等高分子溶液。

对于假塑性流体以切应力的对数值与切速率的对数值作图，可得一直线，其斜率在 0～1 之间。因此，可以用指数定律来描述假塑性流体的流变公式

$$\tau^n = KD \tag{1-74}$$

式中，指数 n 为常数，它与物系的性质有关；K 为液体的稠度，其值越大则液体越粘。由式(1-74)可求得假塑性流体的视粘度与切应力的关系，即

$$\frac{d\tau}{dn} = \frac{K}{n}\tau^{1-n} \tag{1-75}$$

因 $n>1$，所以视粘度随切应力的增加而减少。这种现象可以解释为，对于该流型中的高分子溶液均表现为亲液的，溶剂化程度较高。这些溶剂化了的粒子在一定的切应力作用下，溶剂化层会遭到破坏或变形，从而使得阻力减小；另外，这一类大分子都是非球形粒子，当液体静止时它们可以有各种取向，当切速率增加时，粒子将其长轴转向流动方向，切速率越大，这种定向也越彻底，这一定向作用同样使流动阻力降低。

(三)胀性流体

实验发现，当搅动一些高浓度浆状体时，其体积和刚性均有增加，就此取名胀性流体。后来的研究发现，有些流体的视粘度同样随切速率的增加而变大，但其体积并不增加。所以，目前胀性流体

的范围推广到所有视粘度随切速率的增加而变大的体系，而无需考虑在切力作用下体积是否增加。

从图 1-25 中曲线 d 可以看出，胀性流体与假塑性流体相反，视粘度随切力的增加而升高，这种现象称为切稠现象。将这类体系的实验数据用对数作图，同样是很好的直线关系，所以式(1-74)的指数律同样适用，只是胀性流体的指数 $n<1$。因此，式(1-74)可以作为牛顿流体、假塑性流体和胀性流体流变公式的通式。当 $n=1$时为牛顿流体，当 $n>1$ 和 $n<1$ 时分别为假塑性流体和胀性流体。因此，可以将 n 与 1 的偏离程度作为非牛顿的量度，与 1 相差越大，非牛顿行为越明显。

胀性流体具有切稠性质必须具备两个条件：(1)分散相的浓度应当相当大，并限于 42% ~ 45% 这样一个小的范围内；(2)粒子必须分散而不能聚集。为了满足这一条件，往往需要加入分散剂。由此可以解释胀流体的性质：在上述浓度范围内，当切应力不大时，粒子是分开的，当切应力增大后，许多粒子被搅在一起，形成一种不稳定结构，这一结构足以使流动阻力增加。搅动越烈，这种暂时的结合越多，阻力也越大。但当浓度低于这一范围时，粒子间距离太远，在搅拌时难以形成上述暂时的结构；若浓度太大，粒子本来已经接触，搅动对内部影响不大，胀性现象也不明显。由于上述结构是亚稳态的，所以当搅拌停止，粒子又呈分散状态，粘度也同时降低。

(四)触变

上述介绍的四种流型的共同特点是，流变公式均可用 $D=f(\tau)$的形式表示，即流变性质与时间无关。除此之外，还有一种流型，其流变性质与时间有关，即触变流型。触变流型的流变曲线如图 1-26 所示。可以看出，触变流型具有如下特点：(1)与假塑性流体相似，随切速率的增加，视粘度下降。(2)流变曲线往往不是从零点开始，而具有某一屈服值，这一点与塑性流体类似。(3)从物系结构的拆散到恢复是一个等温可逆转换过程。这种结构的破

坏与形成过程是时间的函数，而且结构的机械强度也与时间有关。由此可以看出，物体在切应力作用下产生变形，若 τ/D 之比会暂时性下降，则该物系具有触变性。形成结构的分散体系的触变性转变如图 1-27 所示。

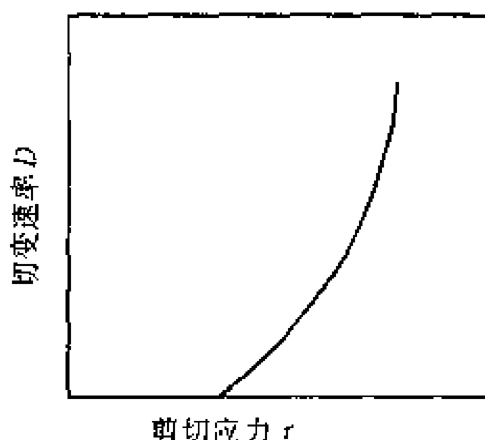


图 1-26 触变型流动曲线[5]

影响体系触变性的因素很多，也很复杂，如单独的石英粉在水中无触变性，但当加入极细的 Al_2O_3 粉则呈现出触变性。这可能是由于粒子的大小和形状对触变性的影响。除此之外，还有物系的浓度，电解质的加入以及温度等因素均可影响物系的触变性。因此，到目前为止，还很难用数学概念给触变性下一个严格的定义。然而，良好的触变性却是很多产品，如油漆、油墨和钻井用泥浆等，质量优劣的重要指标。所以它的重要性是不可低估的。

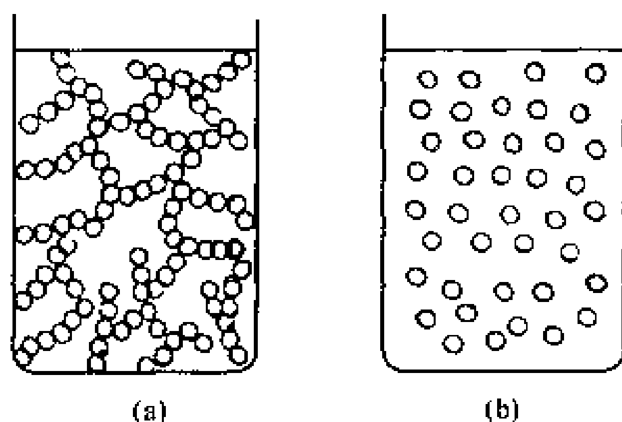


图 1-27 形成结构的分散体系的触变性转变

三、粘度的测定

测定物系的粘度是研究流变学最基本的方法。该方法也是比较复杂实验课题的一个组成部分。例如，测定粘度的温度系数或高聚物的分子摩尔质量；研究溶液浓度，包括胶体溶液浓度对粘度影响；确定物系的流变曲线的复杂实验等。测定物质的粘度可根据不同的情况，合理地选择粘度计。这里介绍两种常用测定物系

粘度的方法，即毛细管流动法和转筒式环形流动法。

(一)毛细管流动法

毛细管流动法所使用的毛细管粘度计(如图1-27所示)的主要部分是毛细管3，牛顿流体在毛细管中的流速剖面图是抛物线形的(图1-29)，相应牛顿流体的体积流速 $v = V/t$ 可用 Poiseuille 方程求出

$$v = \frac{\pi R^4 P}{8\eta L} = \frac{V}{t} \tag{1-76}$$

式中，V 是在 t 时间内从刻度 A 流至刻度 B 时液体的体积；R 为毛细管半径；L 为毛细管长度；η 为液体的粘度；P 是液体静压力与液面上气体压力之和，即 $P = P_{静} + P_{稳}$。

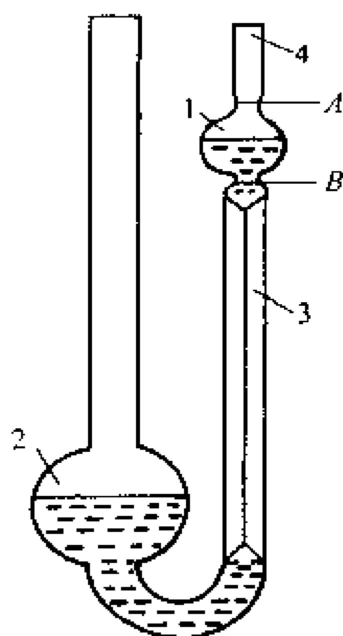


图1-28 毛细管粘度计

1,2—储液球；3—毛细管；4—接管

当用式(1-76)计算粘度时，实验必须满足下述条件：(1)液体必须是粘性层流而无湍流，所以应控制流速，使雷诺数小于 10^3；(2)液体在管壁上没有滑动，因此不能测定润湿性差的液体。式(1-76)还可以写为

$$\eta = \frac{\pi R^4 t}{8LV}\rho g(h - h_0) = K\rho t \tag{1-77}$$

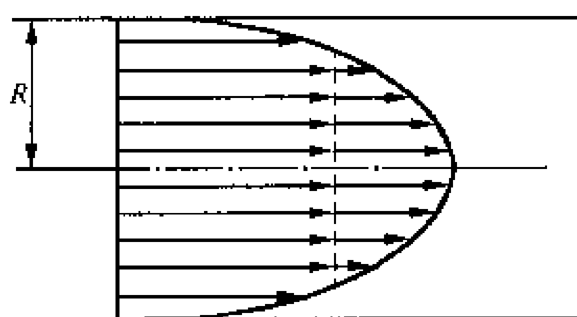


图1-29 在毛细管中的流速分布

式中，K 为仪器常数，它可以用已知粘度和密度的标准溶液确定。毛细管测定粘度的装置图见图1-30。在恒温条件下用式(1-77)测得粘度的精度一般可达0.01%～0.1%。若想获得更精确的结果，必须考虑由毛细管末端流速变化和较大液体流速对 P 的影响

所引起的误差，即"末端校正"和"动能校正"，校正后的 Poiseuille 方程为

$$\eta = \frac{\pi R^4 Pt}{8V(L+nR)} - \frac{m\rho V}{8\pi(L+nR)} \tag{1-78}$$

式中，m、n 为常数。当毛细管的 $L/R \gg 1$时，末端效应可以忽略。

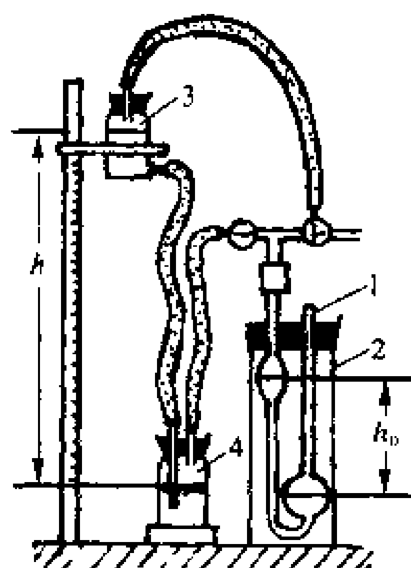


图 1-30 毛细管法测定粘度的装置图

1—毛细管粘度计；2—恒温槽；3,4—压力容器

(二)转筒式环形流动法

转筒式粘度计的构造示意图如图 1-31 所示，由两个同心筒构成。这种粘度计的特点是能够保证被测液体变形均匀，特别适用于粗分散系。这里以牛顿型流体为例，介绍其测定方法。假设在两筒之间装有一牛顿型流体，内筒与外筒的半径分别为 R_a 和 R_b，液体浸没内筒的高度为 i，若外筒恒速旋转，其角速度为 ω，由于液体的内磨擦力，必带动内筒向同一方向旋转。与此同时，扭力丝将其扭回，当两边达平衡时，内筒将不再转动。此时扭力丝偏转的角度与液体的粘度有关。设在半径为 r 处的单位面积上的切应力为 $\tau(r)$，则

$$\tau(r) = \frac{T}{2\pi r^2 l} \tag{1-79}$$

式中，T 为实验测得的转矩。在液层中半径为 r 处的角速度为 ω，所以切速率为 D，于是

$$D = r = \frac{d\omega}{d\tau} = r\frac{d}{dr}\left(\frac{v}{r}\right) \tag{1-80}$$

式中，v 为切线速度，因所测为牛顿流体，则有

$$\tau = \eta D$$

即

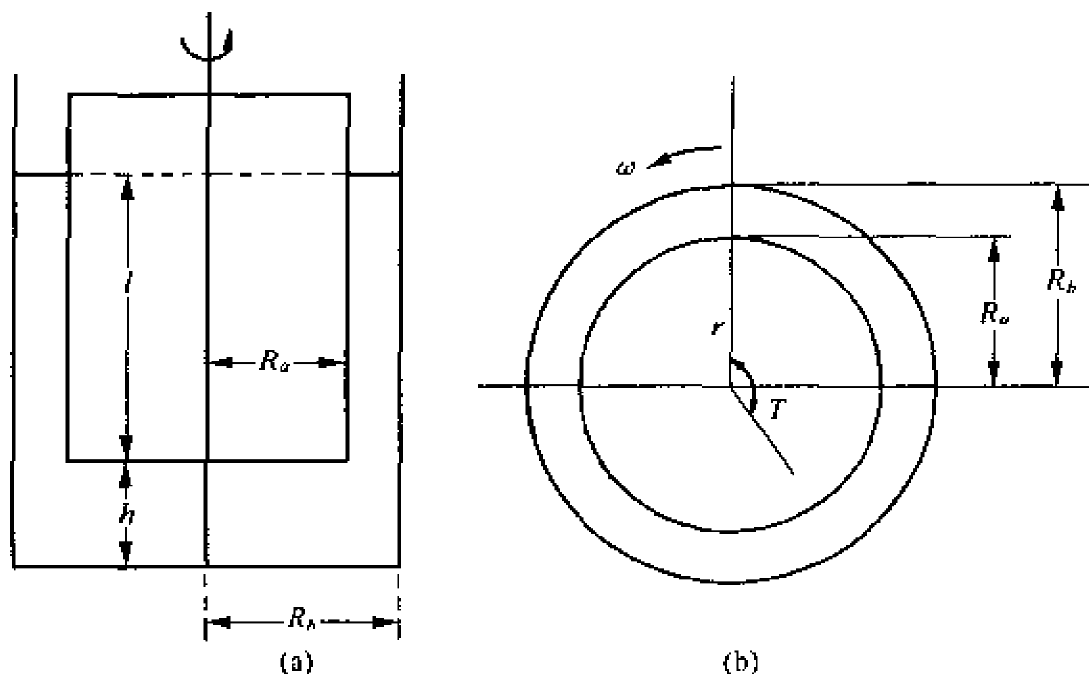


图 1-31　同心筒粘度计的构造示意图

$$r\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(\frac{v}{r}\right)=\frac{\tau(r)}{\eta}=\frac{T}{2\pi r^2 l\eta} \tag{1-81}$$

若液体完全润湿筒壁，无滑动现象，则有以下边界条件：当 $r=R_a$ 时，$v=0$；当 $r=R_b$ 时，$v=\omega R_b$。边界条件代入式(1-81)并积分得

$$\frac{v}{r}=\int_{R_a}^{r}\frac{T}{2\pi r^3 l\eta}\mathrm{d}r=\frac{T}{4\pi l\eta}\left(\frac{1}{R_a^2}-\frac{1}{r^2}\right) \tag{1-82}$$

$$\omega=\frac{T}{4\pi l\eta}\left(\frac{1}{R_a^2}-\frac{1}{r^2}\right) \tag{1-83}$$

当 $r=R_b$，则

$$\omega=\frac{T}{4\pi l\eta}\left(\frac{1}{R_a^2}-\frac{1}{R_b^2}\right) \tag{1-84}$$

式(1-84)即为转筒式粘度计测定牛顿型流体粘度的基本公式，称为 Margales 公式。从以上的推导可以看出，该式的适用条件是：(1)流体为牛顿型；(2)圆筒内流体为层流；(3)在圆筒表面无滑动；(4)两个圆筒可视为无限长。

式(1-84)可整理为

$$T = 4\pi l\left(\frac{R_a^2 R_b^2}{R_a^2 - R_b^2}\right)\eta\omega = K\eta\omega \tag{1-85}$$

式中，K 为仪器常数，T 可用扭力丝偏转角度 θ 来代替，则表示为

$$\theta = K\eta\omega \tag{1-86}$$

通常用已知粘度的标准溶液测出仪器常数 K，再用此粘度计测定末知粘度的液体。

第二章　表面物理化学基础

表面物理化学是以多相物系为研究对象，研究相界面上特殊的物理化学性质和由此而产生的一系列现象及其应用的科学。

任何一种物质在不同的条件下，可以不同的相态存在。在不同的相态之间存在相界面。相界面是从一相到另一相的过渡层，其厚度约有几个分子厚，并称为表面相；表面相的性质由两个相邻体相所含物质的性质所决定，又与它们有所区别。尤其是高度分散体系，其表面相具有更特殊的性质。

表面自由焓及表面张力是描述表面状态的重要物理化学参数，本章将从热力学方法出发讨论这一物理量。并在此基础上讨论与表面张力有关的各种界面现象及性质，其中包括毛细现象、吸附、润湿、不溶性单分子膜。

第一节　表面张力与表面自由焓

一、表面张力及其他表面热力学性质

(一) 表(界)面张力的定义

习惯上，将一相为气相的相接触面称为表面，而非气相间的接触面称为界面。分子在表(界)面上所处的环境与在体相内部的环境不同。如图 2-1 所示，在液相内部的分子 B，从统计的观点看，它周围的其他分子对它的吸引力是对称的(如图中箭头所示)。因此分子可以自由移动而不消耗功。而处于表(界)面上的分子(如 A)与周围分子间的作用力是不对称的。这里表面层内分子的密度是

由液相的密度转为气相的密度，因此液相分子对它的引力（短程 van-der Waals 力，作用范围相当于分子直径数量级）要大于气相，结果使表面分子受到向液体内部的拉力，并有向液体内部迁移的趋势．所以液相表面有自动缩小的倾向。从能量的角度看，要将液相内部的分子移到表面，需要对它做功，此即表面功。对于纯液体，如在恒温恒压下，可逆地增加体系的表面 dA，则对体系所做的表面功 $\delta w'$ 正比于表面积地增加，即

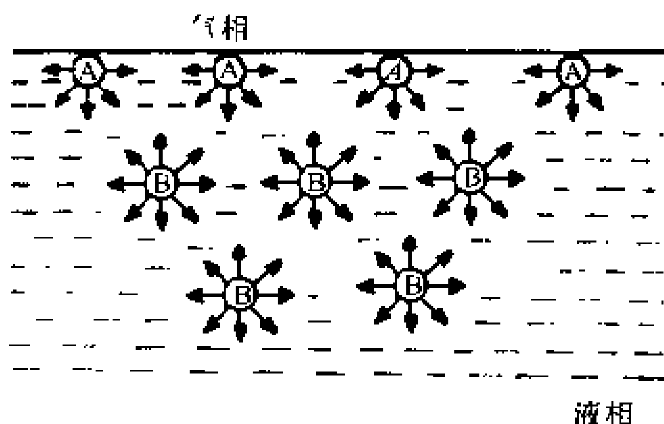


图 2-1　分子在液相内部和在表面所受不同引力的示意图

$$\delta w' = \sigma \mathrm{d}A \tag{2-1}$$

式中，σ 为比例常数。

对于只有一种表面的纯液体，当体系发生可逆变化时，其热力学函数的基本关系式为

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - P\mathrm{d}V + \sigma\mathrm{d}A \tag{2-2 a}$$

$$\mathrm{d}H = T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}P + \sigma\mathrm{d}A \tag{2-2 b}$$

$$\mathrm{d}F = -S\mathrm{d}T - P\mathrm{d}V + \sigma\mathrm{d}A \tag{2-2 c}$$

$$\mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + 0V\mathrm{d}P + \sigma\mathrm{d}A \tag{2-2 d}$$

所以，σ 的定义是

$$\sigma \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial A}\right)_{SV} \equiv \left(\frac{\partial H}{\partial A}\right)_{SP} \equiv \left(\frac{\partial F}{\partial A}\right)_{TV} \equiv \left(\frac{\partial G}{\partial A}\right)_{TP} \tag{2-3}$$

由此可见，σ 表示在各种不同的特定条件下，可逆地改变单位面积时引起体系相应热力学函数的变化量。常用的实验条件是恒温、恒压，因此常将 $\sigma = (\partial G/\partial A)_{TP}$ 作为定义，并称 σ 为比表面自由焓，简称表面自由焓。其单位是 $\mathrm{J \cdot m^{-2}}$。

讨论只有一种表面的多组分体系时，在可逆过程中有下列相应的关系式

$$dU = TdS - PdV + \sigma dA + \sum \mu_i dn_i \qquad (2\text{-}4\ a)$$

$$dH = TdS + VdP + \sigma dA + \sum \mu_i dn_i \qquad (2\text{-}4\ b)$$

$$dF = -SdT - PdV + \sigma dA + \sum \mu_i dn_i \qquad (2\text{-}4\ c)$$

$$dG = -SdT + VdP + \sigma dA + \sum \mu_i dn_i \qquad (2\text{-}4\ d)$$

式中，σ 的定义是

$$\sigma = \left(\frac{\partial U}{\partial A}\right)_{SVn_i} = \left(\frac{\partial H}{\partial A}\right)_{SPn_i} = \left(\frac{\partial F}{\partial A}\right)_{TVn_i} = \left(\frac{\partial G}{\partial A}\right)_{TPn_i} \qquad (2\text{-}5)$$

从式(2-5)可以看出，表面自由焓不仅与温度、压力有关，而且随体系的组分的改变而改变。

关于 σ 还可以从力的角度来定义。见图 2-2，用一个金属丝做成的圈，其一边是活动的。将框架浸入液体中再取出，圈上即有膜形成。只有外加一个力 F，才能阻止滑丝向缩小膜面积的方向移动(如 dx)。此力是作用在膜的整个边长上，并随滑丝的长度面改变。因此，这种单位长度上的力是液体表面所特有的，此力可以表示为

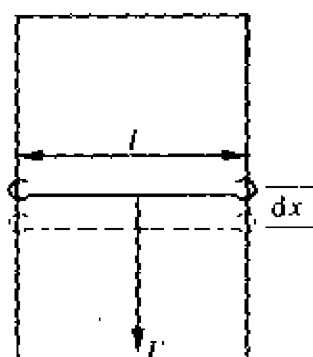


图 2-2 带滑丝的金属丝圈上形成一肥皂膜，在外力作用下膜被拉伸

$$\sigma = \frac{F}{2l} \qquad (2\text{-}6)$$

此时，σ 又称为表面张力，它是在单位长度的作用线上，液体表面的收缩力。它垂直于分界边缘并指向液体内部。其单位为 $N \cdot m^{-1}$，由此也可以看出表面自由焓与表面张力是同一物理量。

(二)其他表面热力学量

除上边介绍的表面张力及表面自由焓外，还有两个重要的表面热力学量：表面熵 S^S 和表面能 U^S。按照热力学关系式有($\partial G/$

$\partial T)_{T,p} = -S$，将式(2-3)中 $\sigma = (\partial G/\partial A)_{TP} = G^S$ 对 T 求导得

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_{P,A} = \left(\frac{\partial G^S}{\partial T}\right)_P = -S^S \tag{2-7}$$

式中，S^S 为比表面熵，简称表面熵。它表明负的表面熵等于表面张力的温度系数。对于液体或固体来说，由于其压缩性很小，故 Helmholtz 自由能 F 值与 Gibbs 自由焓 G 值差异不大，可写作为 $U = G + TS$。比表面能 U^S、比表面自由焓 G^S 和比表面熵 S^S 之间有如下关系

$$U^S = G^S + TS^S = \sigma - T\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_{PA} \tag{2-8}$$

从式(2-7)及(2-8)可知，只要知道表面张力及其温度系数，就可以求得 S^S 和 U^S。式(2-8)右边第二项的物理意义由下式可知。在可逆的条件下有

$$\delta Q = T\mathrm{d}S = TS^S\mathrm{d}A$$

所以

$$\frac{\delta Q}{\mathrm{d}A} = TS^S = -T\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_{PA} = q^S \tag{2-9}$$

式中，q^S 为表面热。它等于表面能 U^S 与表面自由焓 G^S 之间的差值。即在绝热可逆条件下，扩大表面积，由于表面热的影响将发生物系的变冷却效应。如欲保持原来的温度，必须从外界吸收相当于 q^S 的热量。相反，当表面消失时，在不做机械功的情况下，表面能的减少常伴随热量的放出，使物系温度升高。对一般液体来说，温度升高，表面张力下降，故其温度系数 $(\partial\sigma/\partial T)_{PA}$ 为负值。所以，纯液体的比表面能 U^S 常大于其表面自由焓 G^S。

二、影响表面张力的因素

(一)温度与表面张力

实验表明，液体的表明张力随温度的升高而下降，表面张力的温度系数为负值。这是由于温度升高时，物体膨胀，分子间的距离增大，同时分子的热运动也加剧。这两个因素均导致分子间的引

力减弱。当温度达到临界温度时，分子间的凝聚力为零，因而表明张力也为零。约特弗斯研究并给出了液体的表面张力与温度的关系式

$$\sigma\left(\frac{M}{\rho}\right)^{1/2} = k(T_c - T) \tag{2-10}$$

式中，M 为液体的分子摩尔质量，ρ 是液体在温度 T 时的密度，T_c 为液体的临界温度，k 为常数。对于非极性液体，$k = 2.2 \times 10^{-4} \mathrm{mJ \cdot K^{-1}}$；而对于极性液体 k 值要小的多。在一定的温度范围内，σ—T 呈线性关系。并且可用 $\sigma = 0$（外推法）时的温度确定临界温度 T_c。图 2-3 给出了 CCl_4 的表面张力 σ 与温度的关系。从图可以看出，σ —T 几乎成直线。外推至 $\sigma = 0$ 时，$T_c = 553\mathrm{K}$。

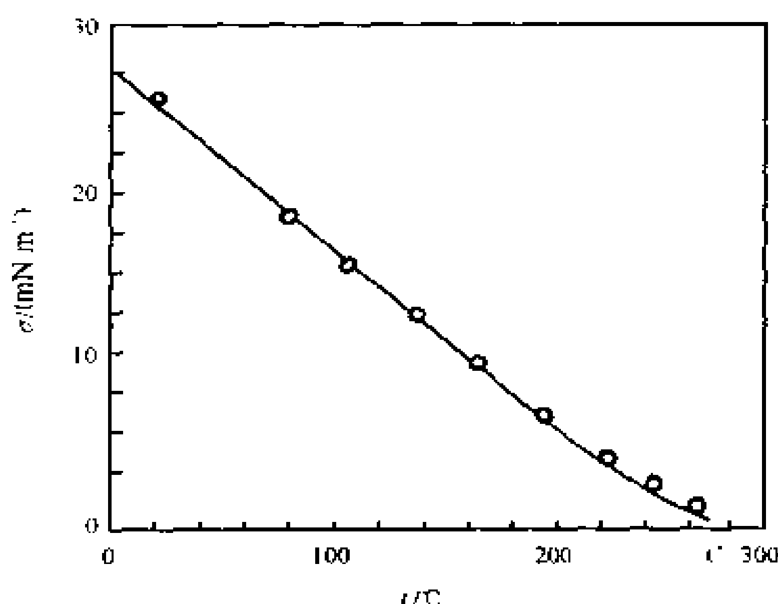


图 2-3　CCl_4 表面张力与温度之间关系

实际测试中，当温度还没达到 T_c 时，液-气表面已不十分清晰。对此，Ramsay-Shields 提出一个校正公式

$$\sigma\left(\frac{M}{\rho}\right)^{2/3} = k(T_c - T - 6) \tag{2-11}$$

该式适用于绝大多数分子摩尔质量不大的非缔合液体。除此之外，还有一些关于液体的表面张力与温度的关系式，但都是一些

经验方程，有待于深入的理论探讨。

(二)压力与表面张力

对于封闭物系可逆过程的 Gibbs 自由焓变可由式(2-2d)表示

$$dG = -SdT + VdP + \sigma dA$$

在恒温条件下上式可以写为

$$dG_T = V_T dP + \sigma_T dA$$

G 的全微分可以表示为

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial P}\right)_{TA} = \left(\frac{\partial V}{\partial A}\right)_{TP} = \Delta V^S \tag{1-12}$$

式(2-12)表明，在恒温、恒表面积的条件下，压力对表面张力的影响，等于在恒温恒压条件下相应数量的分于从体相移动表面时体积的变化。由于体相的密度较表面相的密度大，所以$(\partial A/\partial V)_{TP}$必为正值，即增加压力会使表面张力增大。

用式(2-12)可从理论上讨论压力对表面张力的影响，但在实际过程中增加液体表面上的压力时必须引入另一组分的气体，通常为惰性气体。这将会导致气相物质性质的改变，使原液体表面吸附一些惰性气体。吸附量相应会导致体积变化 ΔVa[6]

$$\Delta V_a = -\Gamma \frac{RT}{P} \tag{2-13}$$

式中，Γ 为单位表面积吸附气体的物质的量。因此单位面积中总体积变化 ΔV 包括由吸附引起体积变化项 ΔV_a 及表面相与体相密度差引起的体积变化项 ΔV_s，故有

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial P}\right)_{T,A} = -\Gamma \frac{RT}{P} + \Delta V_S \tag{1-14}$$

由此可以看出，压力对表面张力的影响取决于 ΔV_a 和 ΔV_s 二项的数值。若 ΔV_a 项控制，则压力增加，表面张力下降；而 ΔV_s 项控制，则压力增加，表面张力上升[7,8]。

(三)化学组分与表面张力

对于只有一种表面的多组分体系的可逆过程，曾给出表面张

力的定义式(2-5)

$$\sigma \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial A}\right)_{SVn_i} \equiv \left(\frac{\partial H}{\partial A}\right)_{SPn_i} \equiv \left(\frac{\partial F}{\partial A}\right)_{TVn_i} \equiv \left(\frac{\partial G}{\partial A}\right)_{TPn_i}$$

从式中可以看出表面能不但与温度、压力有关,并且随着体系中组分的改变而改变。在等温等压的条件下,相界面两边不同的化学组分决定了表(界)面张力的大小。

以液体表面为例,由于表面张力决定于相界面分子之间的作用力及液体与其共存蒸气的不同密度,因此表面张力必然与液、气的密度及反映分子间力的参数有关。

Macloed 在恒温下,研究非缔合液体发现,在气-液平衡时表面张力与气-液两相密度 ρ_0,ρ_1 之间的关系为如下公式

$$\frac{\sigma^{1/4}}{\rho_1 - \rho_0} = C \qquad (2\text{-}15)$$

式中,C 在一定温度范围内为一常数,它与液体的性质有关。后经 Sugden 整理,将上式两边乘以液体的分子摩尔质量 M,得

$$\frac{\sigma^{1/4} M}{\rho_1 - \rho_0} = CM = [P] \qquad (2\text{-}16)$$

式中,$[P]$称为等张比体积。当温度远离临界温度时,$\rho_1 - \rho_0 \approx \rho_1$,式(2-16)可简化为

$$\frac{M}{\rho_1}\sigma^{1/4} = [P] \qquad (2\text{-}17)$$

式中,M/ρ_1 为液体的摩尔体积。等张比体积$[P]$的物理意义由式(2-17)定义为:在表面张力 $\sigma = 1$ 时的温度下,液体的摩尔体积。

作为一级近似,有机化合物的等张比体积只取决于其化学组分及结构基元,其值随链长的增加面变大。具有不同功能团的化合物,其$[P]$值也不相同。因此,只要知道原子和结构基元的$[P]$值,即可求得该物质的$[P]$值。表 2-1 列出了原子及结构基元的$[P]$值。

表 2-1　原子及结构基元的等张比体积

原子	原子等张比体积	结构基元	结构基元等张比体积
碳	0.9	单键	-9.0
氢	15.5	双键	19.0
氧	20.0	三键	38.0
酯中的氧	60.0	三节环	12.5
氮	17.5	四节环	6.0
氟	25.5	五节环	3.0
氯	55.0	六节环	0.8
溴	69.0	支环	-3.0
碘	90.0		

例如戊烯,包含有 5 个 C,10 个 H 和一个双键。因此其$[P]=5\times 9.0+10\times 15.5+19.0=219$。而实验测得 1-戊烯的$[P]$值为 219.4,2-戊烯$[P]$值为 218.2。实验结果与上述计算值非常接近。同时也说明异构体对等张比体积的影响不大。一旦求得$[P]$值后,就可用式(2-16)或式(2-17)求表面张力 σ。如上例中戊烯分子摩尔质量 $M=70\text{g/mol}$,20℃时密度 $\rho_1=0.6405$,代入式(2-17),就得 $\sigma=16.2\ \text{mN.m}^{-1}$。

三、表面张力的加和性

(一)分子间力对表面张力的贡献

分子间力是产生表面张力的主要根源,所以要深入讨论表面张力,应研究和分析界面两侧分子间作用力的情况。

分子间力可分为三种。它们分别是 Born 力,van der Waals 力和特殊键力。其中第一种力是分子或原子的外层电子云相互重叠而产生的相互排斥力。此处讨论的粒子间距离还未达到 Born 斥力的程度,因此 Born 斥力对表面张力的贡献可不考虑。第二种力 van der Waals 力,它包括了极性分子的永久偶极矩间的静电力;极

性分子的永久偶极矩和由它对非极性分子诱导产生的诱导偶极矩之间的相互作用的诱导力;以及非极性分子的瞬时偶极矩之间的相互作用的色散力。这三种力对表面张力的贡献分别用 σ^{E},σ^{I} 和 σ^{d} 表示。对于极性分子这三种力都存在,而对于非极性分子只有色散力。所以色散力是普遍存在于任何分子之间的吸引力,而且它有较大的作用范围。对于特殊键力,只有在特殊情况下才存在。这种力归纳起来有氢键力,金属键力和离子相互作用力等。它们对表面张力的贡献分别用 σ^{h}、σ^{m} 和 σ^{i} 表示。

可以将表面张力表示为上述各种分子间力的贡献之和,即

$$\sigma = \sigma^{d} + \sigma^{I} + \sigma^{E} + \sigma^{h} + \sigma^{m} + \sigma^{i} = \sigma^{d} + \sigma^{sp} \tag{2-18}$$

式中,σ^{d} 称为色散表面张力,σ^{sp} 为色散表面张力之外其余各种力对表面张力贡献之和。

应当说明,并不是对所有物质来说式(2-18)中的各种表面张力的贡献部分都存在。其中只有色散力是普遍存在的,例如汞,其表面张力只包括两部分,色散表面张力和金属键表面张力,故

$$\sigma_{Hg} = \sigma_{Hg}^{d} + \sigma_{Hg}^{m}$$

对于水,则有

$$\sigma_{H_2O} = \sigma_{H_2O}^{d} + \sigma_{H_2O}^{h}$$

而对于非极性的饱和烃分子有

$$\sigma_{H} = \sigma_{H}^{d}$$

只有色散表面张力存在。因此,实验测得烃的表面张力就是其色散表面张力。

色散表面张力是一个非常重要的物理量,通过它可以求得界面张力、接触角、铺展系数和润湿热等。色散表面张力的确定方法有两种,微观法和宏观法。

1. 微观法

London 推导出色散表面张力与分子的一些基本物理量之间存在如下关系

$$\sigma^d = \frac{\pi N^2 \alpha^2 I}{8x^2} \tag{2-19}$$

式中,N 为单位体积物质的分子数;α 为分子的极化率;I 为离解能;x 为分子间距离。例如已知水的 $\alpha = 1.48 \times 10^{-3}\,\mathrm{nm}^3$, $I = 12.6\mathrm{eV}$, $N = 3.34 \times 10^{22}\mathrm{cm}^{-3}$, $x = 0.276\mathrm{nm}$。将这些数据代入式(2-19),得

$$\sigma^d = \frac{3.1416 \times (3.34 \times 10^{22})^2 \times (1.48 \times 10^3)^2 \times 12.6}{8 \times (0.276)^2} \times 1.602 \times 10^{-15}$$

$$= 25.4(\mathrm{mN \cdot m^{-1}})$$

这一数值与水色散表面张力的公认值 $21.8 \pm 0.1\mathrm{mN \cdot m^{-1}}$的误差达16%。分析认为,在该式的推导过程中,假设体相内部分子的色散能与表面分子的色散能相同所导致的。实际上用式(2-19)计算色散表面张力的主要困难是其解离能的准确测定。

2.宏观法

Fowkes 提出下述公式

$$\sigma_1{}^d = \frac{(\sigma_1 + \sigma_2 - \sigma_{12})^2}{4\sigma_2{}^d} \tag{2-20}$$

式中,$\sigma_1{}^d$ 为待求液体的色散表面张力,$\sigma_2{}^d$ 为参考对比液的色散表面张力,σ_{12}是两种液体之间的界面张力。σ_{12}以及纯液体的表面张力 σ_1 和 σ_2 可由实验测得。若选液体饱和烃为参考相,由于饱和烃为非极性物质,分子间力只有色散力,所以测得的表面张力即为色散表面张力 $\sigma_2 = \sigma_2{}^d$。这样就可以从式(2-20)求得 $\sigma_1{}^d$ 值。例如测定水的 $\sigma_{H_2O}{}^d$,可选择各种饱和烃作为参考相。水的表面张力 $\sigma_{H_2O}{}^d = 72.8\mathrm{mN \cdot m^{-1}}$(20℃),将数据代入式(2-20),算得 $\sigma_{H_2O}{}^d$,其平均值为$(21.8 \pm 0.7)\mathrm{mN \cdot m^{-1}}$,标准误差约为3%。

用同样的方法可以确定汞的色散表面张力 $\sigma^d_{Hg} = (200 \pm 7)\mathrm{mN \cdot m^{-1}}$。汞的表面张力 $\sigma_{Hg} = 484\mathrm{mN \cdot m^{-1}}$(20℃)。参考相虽然取10种不同的饱和烃,而它们的偏差在3.5%范围内。在水中色散表面张力占总表面张力的30%,面在汞中,色散表面张力占总表

面张力的 41.3%。

(二)表面张力与界面张力的关系

在室温下,纯液体的表面张力一般为 $10 \sim 80 mN \cdot m^{-1}$。有机液体的这一数值较低,而水则在这一范围内的高值处。水和烃的界面张力通常介于这两种纯液体的表面张力之间。当有机相含有能与水相互作用的极性基团时,则会使它们之间的界面张力低于这两种液体中任一种液体的表面张力。例如,20℃时,水的表面张力 $\sigma_1 = 72.8 mN \cdot m^{-1}$,正辛醇的表面张力 $\sigma_2 = 27.5 mN \cdot m^{-1}$,而它们之间的界面张力 $\sigma_{12} = 8.5 mN \cdot m^{-1}$。Fowkes 分析上述情况后提出下列模型

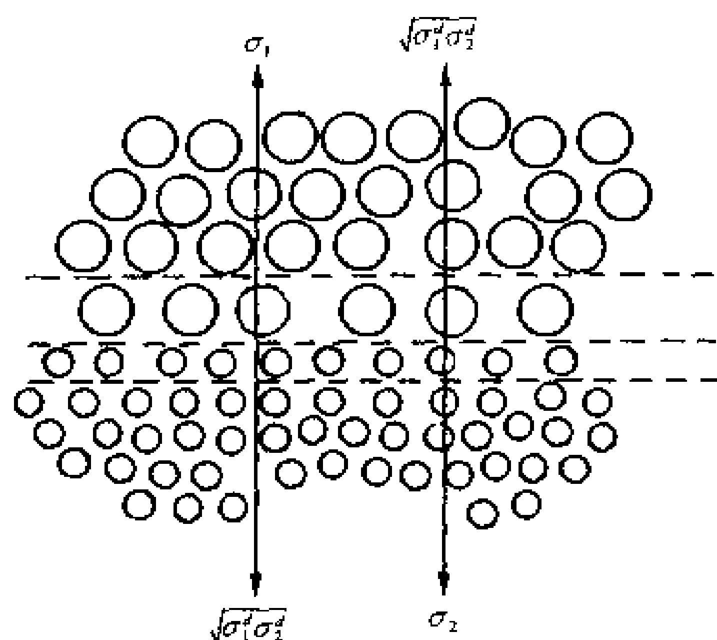


图 2-4 Fowkes 的液-液界面模型

在界面相中,液相 1 的分子除了受到相 1 内分子的吸引力之外,还受到相 2 中分子对它的吸引。由于这种力的存在,相 1 中的分子从其体相移到界面相所需的功减少。Fowkes 认为,这一减少的功 ΔE^S 等于 1、2 两液相中色散表面张力的几何平均值,即

$$\Delta E^S = \sqrt{\sigma_1{}^d \sigma_2{}^d} \tag{2-21}$$

结合图 2-4 可知，当增加单位界面时，将相 1 中的分子带到界面相所需要做的功为

$$W_1 = \sigma_1 - \Delta E^S = \sigma_1 - \sqrt{\sigma_1{}^d \sigma_2{}^d} \qquad (2\text{-}22)$$

同样，对于相 2 中的分子有

$$W_2 = \sigma_2 - \Delta E^S = \sigma_2 - \sqrt{\sigma_1{}^d \sigma_2{}^d} \qquad (2\text{-}23)$$

因此，形成界面相所需要的总功为 $W_1 + W_2$，即界面张力为

$$\sigma_{12} = \sigma_1 + \sigma_2 - 2\sqrt{\sigma_1{}^d \sigma_2{}^d} \qquad (2\text{-}24)$$

可以看出式(2-24)与式(2-20)完全相同。利用该式以及实验测得的有关数据，可求得 σ_1(或 σ_2)；也可以从已知 σ_i^d 及表面张力求得界面张力 σ_{12}。表 2-2 给出了一些液体的表面张力与液体对的界面张力。将表 2-2 中数据代入式(2-24)中，正已烷-水的界面张力应为

$$51.1 = 18.4 + 72.8 - 2(\sigma_{H_2O}^d \times 18.4)^{1/2}$$

得到

$$\sigma_{H_2}^d = 21.8(mN\ m^{-1})$$

而

$$\sigma_{H_2O}^h = 72.8 - 21.8 = 51.0 mN\ m^{-1}$$

使用一组烷烃的表面张力和界面张力数据，Fowkes 求出

$$\sigma_{H_2O}{}^d = 21.8 \pm 0.751.0(mN\ m^{-1})$$

表 2-2　20℃时液体的表面张力 σ_i 及其与水的表面张力 $\sigma_{1,i}$

液体	σ_i/mN m^{-1}	$\sigma_{1,i}$/mN m^{-1}	液体	σ_i/mN m^{-1}	$\sigma_{1,i}$/mN m^{-1}
水	72.8	-	乙醇	22.3	-
苯	28.9	35.0	正辛醇	27.5	8.5
醋酸	27.6	-	正己烷	18.4	51.5
丙酮	23.7	-	正辛烷	21.8	50.8
CCl_4	26.8	45.1	汞	485.0	375.0

四、表(界)面张力的测定

表(界)面张力的测定方法很多,这里介绍几种常用的简便方法。由于大部分测定表(界)面张力方法的基本原理是根据曲面两侧的压力差与表面张力及曲率半径的关系式,即 Young-Laplace 方程,所以这里首先介绍该方程。

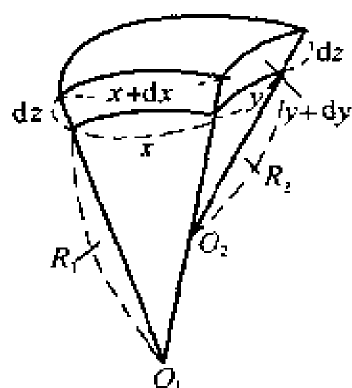


图 2-5 曲面的扩张和曲率的关系

取任意曲面的一小部分,其形状由两个曲率半径 R_1 和 R_2 决定(如图 2-5)。若把这个面向外移动一极小位置,此面积变化为

$$dA = (x + dx)(y + dy) - xy = x dy + y dx \qquad (2\text{-}25\ a)$$

该面积变化引起表面功的增加为

$$\delta w' = \sigma dA = \sigma(x dy + y dx) \qquad (2\text{-}25\ b)$$

上式也可表示为如下的形式

$$\delta w' = P_a xy dz \qquad (2\text{-}25\ c)$$

即假设液体内外压力差为 P_a,面积为 xy 的面在 P_a 的作用下移动距离为 dz,则应做功为 dW'。式(2-25b)与式(2-25c)联立,得

$$\sigma(x dy + y dx) = P_a xy dz \qquad (2\text{-}25\ d)$$

从图 2-4 的相似三角形关系中可得

$$(x + dx)/(R_1 + dz) = x/R_1$$

或

$$dx = x dz/R_1 \qquad (2\text{-}25\ e)$$

及

$$(y + dy)/(R_2 + dz) = y/R_2$$

或

$$dy = y dz/R_2 \qquad (2\text{-}25\ f)$$

将式(2-25e)、(2-25f)代入式(2-25d)得

$$P_a = \sigma\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right) \qquad (2\text{-}26)$$

当曲面为球形时，即 $R_1 = R_2 = R$ 时，式(2-26)可简化为

$$P_a = \frac{2\sigma}{R} \tag{2-27}$$

式(2-26)、(2-27)是19世纪分别由Young和Laplace独立导出的，称为Young-Laplace方程。在此基础上可以导出几个测定表面张力的公式。

(一)毛细管上升法

当一半径为 r 的毛细管插入待测液体试样时，若液体对毛细管壁润湿，则毛细管中的液体上升且液面呈弯月面状。该弯月面的曲率半径为 R，液面上升的高度为 h，它等于试样液面到毛细管内液体弯月面下端的距离。弯月面的曲率半径 R 与毛细管半径 r 及接触角 θ 之间的关系可从图2-6中得到

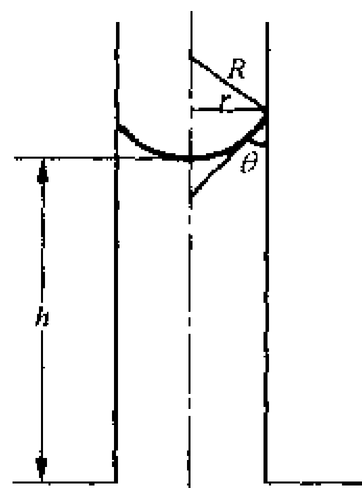


图2-6 毛细管上升示意图

$$R = \frac{r}{\cos\theta} \tag{2-28}$$

Young-Laplace方程在弯月面两端所产生的压力差为

$$P_a = \frac{2\sigma}{R} = \frac{2\sigma}{r\cos\theta} \tag{2-29}$$

由于这一压力差是指向曲率中心的，所以在这一压力差的作用下毛细管中的液体上升。当它达到平衡时，高度为 h 的液柱所产生的静压力等于压力差 P_a，即

$$P_a = \Delta\rho g h \tag{2-30}$$

式中，$\Delta\rho$ 为液体与弯月面上方蒸气的密度差；g 为重力加速度。

联合式(2-29)和式(2-30)，得

$$\sigma = \frac{\Delta\rho g h r}{2\cos\theta} \tag{2-31}$$

此即毛细管上升法测定表面张力的基本公式。对于精确测量，往往要对它进行校正，在推导公式时，认为 h 高度的液体是毛细管内的所有液体，而把 h 以上与弯月面之间的液体忽略掉了，所以要加上这一项的修正。通常的校正方法是在 h 高度上加上一校正高度 h'，若将弯月面视为半球面，根据几何原理推导出如下公式

$$h' = \frac{1}{3}r - 0.128\,8\frac{r^2}{h} + 0.131\,2\frac{r^3}{h^3} \tag{2-32}$$

在毛细管半径较小的情况下，可取一级近似，即 $h' = r/3$，所以式(2-31)可写作

$$\sigma = \frac{\Delta\rho g r}{2\cos\theta}\left(h + \frac{1}{3}r\right) \tag{2-33}$$

对于水和其他许多液体来说，如果玻璃毛细管很清洁，则可近似获得接触角为零；如果液体试样对毛细管不润湿，则曲面呈凸弯月面，且毛细管内液柱下降。测定液柱下降的高度也可求得其表面张力。该方法不能用于测定碱性溶液。

（二）环法

图 2-7a 是环法测定表面张力的示意图。它是将铂丝制成的圆环挂在扭力天平上，使环平面恰好与液面完全平行接触，测定挂环与液面脱离时的最大拉力 f。设拉起来的液体呈圆柱形，则 $f = mg$（m 为柱中液体的重量；g 为重力加速度）等于挂环脱离液面时的总重量 $W_{总}$ 与环重量 $W_{环}$ 之差，即

$$f = W_{总} - W_{环}$$

根据力的平衡原理

$$f = 2\pi\sigma R' + 2\pi\sigma(R' + 2r) = 4\pi\sigma(R' + r) = 4\pi\sigma R \tag{2-34}$$

所以

$$W_{总} - W_{环} = 4\pi\sigma R$$

式中，R' 为环的内径；r 为金属丝的半径；$(R' + r) = R$ 是环的平均

半径。

该方法较毛细管上升法简便，但精度较差。主要原因是实际所拉液体并非圆柱形。若精确测量，需在式中乘一校正因子 β，β 可通过下式计算

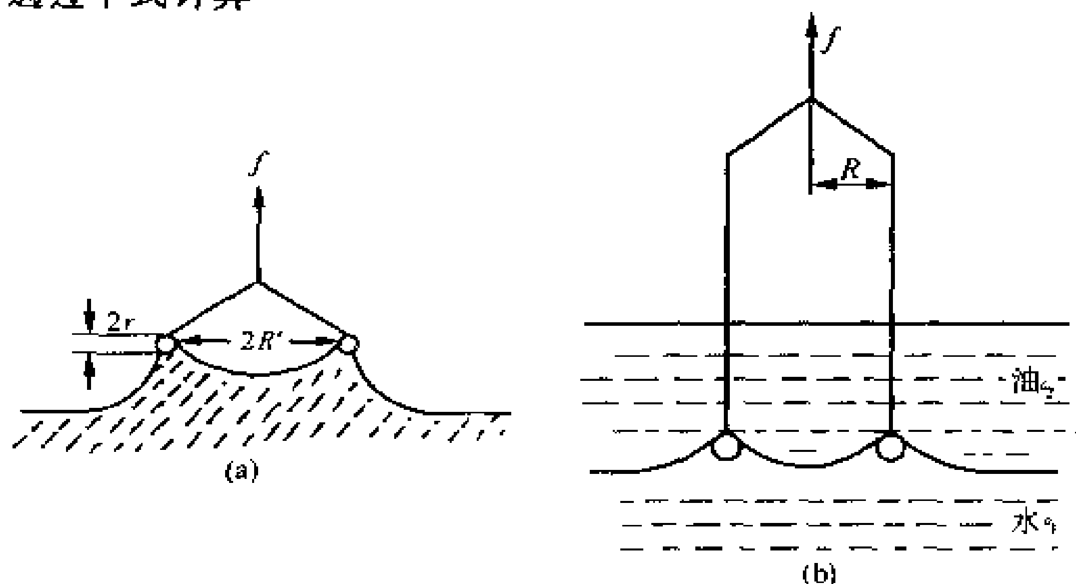


图 2-7　环法测定表(界)面张力

(a)挂环法示意图；(b)挂环法剖面图

$$(\beta-\alpha)^2=\frac{4b}{\pi R^2}\times\frac{f}{4\pi R(\rho_1-\rho_2)}+C \qquad (2\text{-}35)$$

式中，$\alpha=0.7250$；$b=0.09075\mathrm{s^2\cdot m^{-1}}$；$C=0.04534-1.679r/R$；$\rho_1$，$\rho_2$分别为界面上、下两相的密度。因此，环法还可用来测定两液相间的界面张力(如图 2-7b)。

(三)最大气泡压力法

本方法的原理是利用弯曲液面的附加压力与表面张力的关系式 $P_\alpha=2\sigma/R$ 提出的。实验装置见图 2-8，毛细管管口与

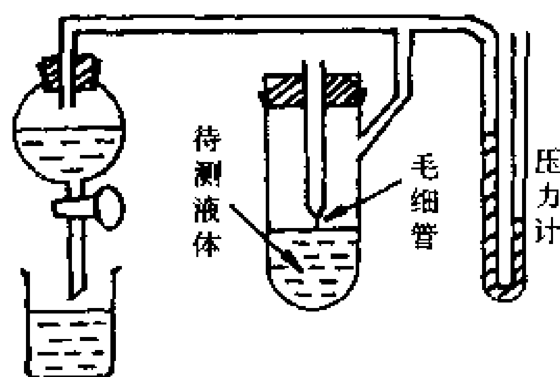


图 2-8　最大压力气泡法

被测液体表面接触。从分液漏斗放水抽气，使毛细管内外压差逐渐增大。设毛细管半径很小，可视管端所形成的气泡为球的一部分。当气泡为半球形时，球的半径最小（见图2-9b），而最小气泡半径恰好等于毛细管半径 R，此时气泡的附加压力为最大（$P_{a,\max}$）。利用 Young-Laplace 方程式，则

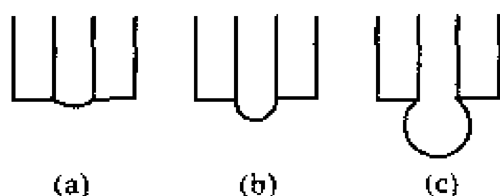


图 2-9 气泡的形成过程，(b)的气泡半径等于毛细管内半径

$$P_{a,\max} = \rho g h = 2\sigma / R \tag{2-36}$$

式中，ρ、h 分别为 U 形压力计中液体的密度和压力计的压差。本方法的特点是测定迅速，因此可用于融熔盐或融熔金属等表面张力的测定。对于一些有强烈起泡作用的表面活性剂溶液，最大气泡压力法不适用。

(四)测定表面张力的其他方法

除了上述方法之外，测定表面张力的其他一些方法也得到广泛的应用。如吊片法、滴重法、静滴法和静泡法等，见图(2-10a、b、c、d)。

其中，吊片法(图 2-10a)(也称 wilhelmy 法)是将洁净的玻璃或金属板悬在液体中，另一端挂在平衡的天平臂上，测定与拉力 f 呈平衡的液体的表面张力。由于测得弯月面的重量 W 等于表面向上的力，导出

$$W = 2l\sigma\cos\theta \tag{2-37}$$

式中，l 为板的水平截面的周长；θ 为接触角。吊片法可以用于测定液-液界面张力，要求是薄片能被下层液体所润湿。由于接触角 θ 的可靠测定不容易做到，使该方法的应用受到一定的限制。

滴重法(图 2-10b)认为，当液体自管中滴出时，从液体滴出的体积和读数求出每滴液体的体积 V，平衡时，液体的表面张力 σ 乘

以管口外圆界长度 $2\pi r$（r 为滴管的半径），与液滴的重量 $\Delta\rho Vg$ 相等，即 $2\pi\sigma r=\Delta\rho Vg$（式中 $\Delta\rho$ 为液体密度与空气密度的差值；g 为重力加速度）。实际上，通过快速连续拍照可以发现，液滴滴落的只是平衡悬滴的一部分，为此，应对上式加以修正，修正后的公式为

$$\sigma=\frac{\Delta\rho Vg}{2\pi rf(V/r^3)} \tag{2-38}$$

式中，$f(V/r^3)$ 为校正因子，它与 V/r^3 有关。该方法也可用于测定液-液界面张力，此时式(2-38)中的 $\Delta\rho$ 为 $(\rho_1-\rho_2)$，ρ_1 和 ρ_2 分别为液体 1 和液体 2 的密度。

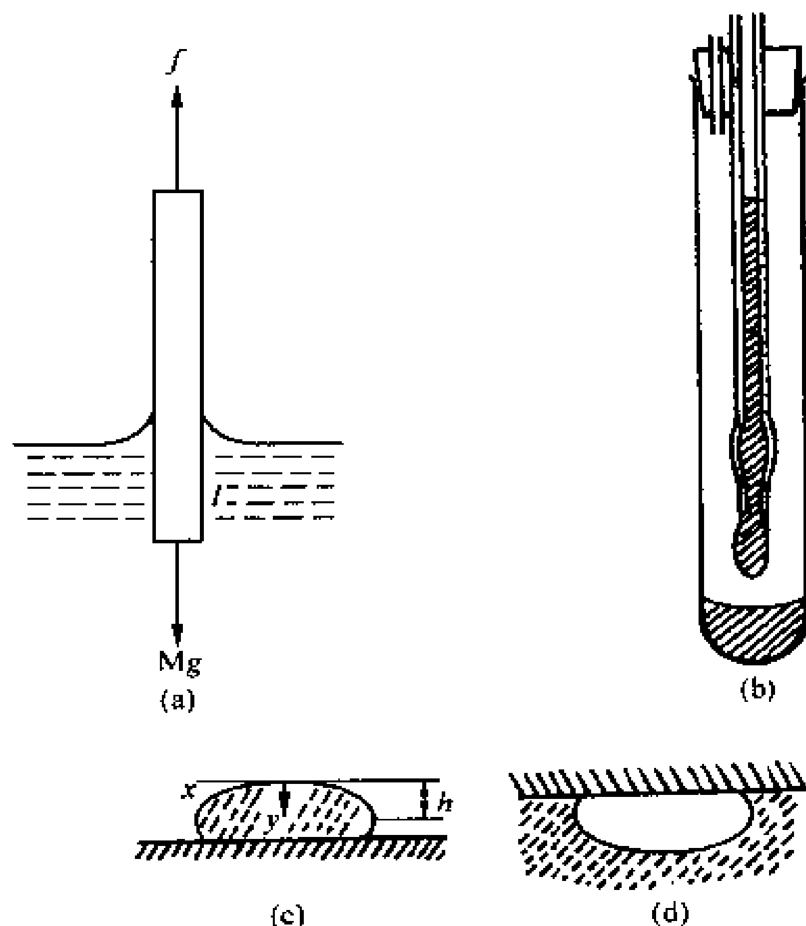


图 2-10　测定表面张力的其他方法

(a)吊片法；(b)滴体积法；(c)静滴法；(d)静泡法(x:气相；y:液相)

静滴法和静泡法(见图 2-10c、d)的处理方法相同。它们是利用停留在固体表面上的液滴或气泡的形状与在其表面上的压力及表面张力之间的关系，得出下式

$$\sigma = \rho g h^2/2 \tag{2-39}$$

式中，h 为液滴(或气泡)的顶端至其"赤道面"的距离；ρ 为液体的密度；g 是重力加速度。

以上介绍的几种测定表(界)面张力的方法各有其优缺点。但它们有一共同的要求是，保持样品的高度洁净。因为表面张力对于杂质非常敏感，只要用手触及 $100cm^2$ 的水面，留下的污物就可使水的表面张力出现 10% 的误差。至于选择哪种方法，可视实验条件及测定要求而定。

第二节　吸　　附

讨论来自气相的或液相的吸附质在固体表面上的吸附作用，这里着重讨论前者。分析并讨论吸附现象的本质，即吸附质在固体表面分子间的吸附力和吸附类型，吸附过程的热效应，吸附-脱附过程的动力学以及在不同吸附模型的基础上讨论吸附等温方程式。

一、吸附种类

所有的固体都具有两个共同的特点：第一，分子几乎是不动的；第二，表面中的原子或分子都处于力场的不饱和状态，且具有较大的表面自由能，属于热力学的不稳定态。等温等压的自发过程是使 Gibbs 自由焓降低。若将 Gibbs 自由焓看成是 $G = G(\sigma. A)$ 函数，则其全微分写为

$$dG = Ad\sigma + \sigma dA \tag{2-40}$$

式中，A 为物系的表面积；σ 为固体的表而张力。如上所述，固体物质中的分子或原子是不易流动的，其表面积可视作不变，即 $dA = 0$，故式(2-40)可写为 $dG = Ad\sigma$，因此对于固体，自发过程的唯一途径是降低表面张力 σ。

而当气体分子运动碰到固体表面时，由于气体分子受到固体表面不饱和力场的作用，会停留在固体表面上，使固体表面上气体

分子的浓度提高，这种气体分子在固体表面上的吸附可使固体表面不饱和力场趋于平衡，表面自由焓(或表面张力)下降。

气体在固体表面上的吸附受到二种力的作用，一种是 van der Waals 力，另一种是剩余化学键力。前者引起的是物理吸附，而后者引起化学吸附。两种吸附过程可以通过吸附过程的势能曲线加以说明(见图 2-11)。由于 van der Waals 力存在于任何两分子之间，所以物理吸附可以发生在任何固体表面上。物理吸附不需要活化能，吸附能很快达到平衡，而且过程是可逆的。加之 van der Waals 力普遍存在，由此，物理吸附可以是多层的。但是剩余化学键力只是由于固体表面层的化学键被打断后才能产生，化学吸附与剩余价键力共存，所以随着吸附的进行，剩余键力得到满足，化学吸附也随之消失，所以化学吸附只能是单分子层，由于该吸附需要活化能，所以过程缓慢且不可逆。

图 2-11 是双原子分子 X_2 在金属 M 上的吸附势能曲线。纵坐标为势能，横坐标是与固体表面的距离 r。其中 pap' 是物理吸附曲线，它表明 X_2 分子向 M 表面靠近时，势能随距离的变化规律。当 X_2 距 M 表面为无穷远时势能为零。X_2 开始向 M 表面靠近时，以吸引力为主，势能沿 $p'a$ 而降低；当达到 a 点时，二者间的距离通常相当于它们的 Van der Waals 半径之和。在 a 点上形成 X_2 在 M 表面上的物理吸附，同时放出 Q_p 的热量。过 a 点若继续靠近，势能曲线 ap 开始上升，变为正值，这是由于电子云重叠所产生的 Born 斥力造成的。

曲线 cbc' 描述了 X 原子在 M 表面的化学吸附势能曲线。X_2 应首先解离成 2X，这一能量等于远距离上 X_2 的解离能，即曲线 c' 点所对应的能量。随 X 原子逐渐靠近 M 表面，势能降至最低点 b，其谷深等于化学吸附所放出的热 Q_C，其值与化学反应热相近，而物理吸附热与气体的液化热相近。这时 X 原子与 M 表面的距离等于二者原子半径之和，即 X 原子与 M 表面原子形成二个 M－X 化学吸附键。

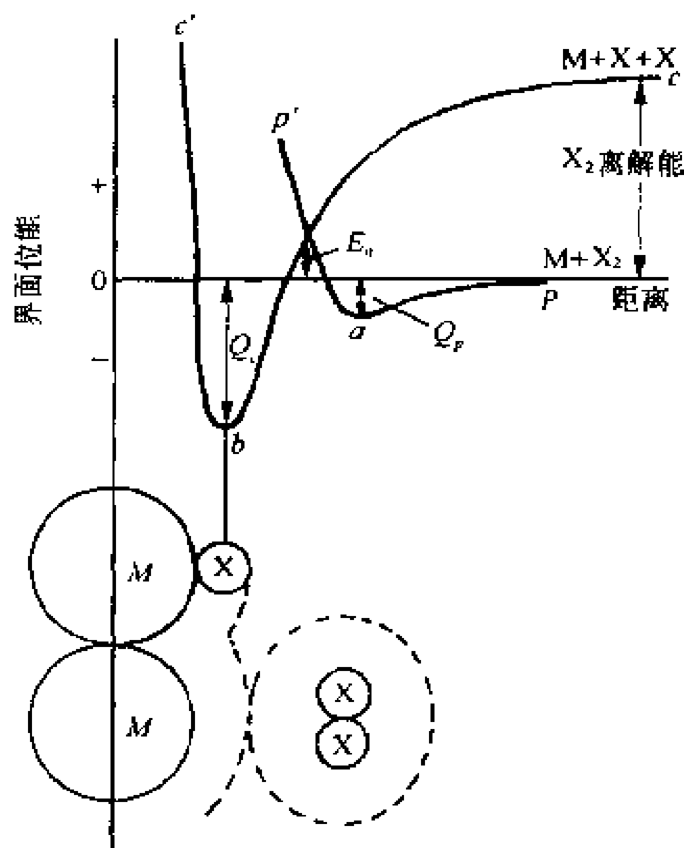


图 2-11　物理吸附和化学吸附的势能曲线

实际上，被吸附的气体分子首先发生物理吸附，这样使得气体分子能沿着低能量的途径接近固体表面，最后发生化学吸附。从物理吸附过渡到化学吸附发生在 pap' 和 cbc' 曲线的交点处，该点的能量等于化学吸附的活化能(Ea)。化学吸附活化能的大小与物理吸附和化学吸附曲线的形状有关，对于不同的物系差别也很大。例如氢气在许多金属表面上的化学吸附活化能就很低。如果化学吸附活化能很大，那么在低温下化学吸附的速率就很慢，以至实际上所观察到的只有物理吸附。

二、吸附热

吸附热是表征固体表面物理化学性质的重要物理量之一。吸附热的大小与固体表面键能的强弱有直接的关系。通过它可以找

出固体表面一些性能与吸附热之间的对应关系，根据吸附热的变化，还可以研究外界因素对表面性质的影响。

由热力学基本关系式 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ 可知，温度和压力一定时，ΔH 视为吸附过程的热效应，吸附过程的自发性（$\Delta G < 0$）和该过程气体吸附质从无序到有序的混乱度降低（$\Delta S < 0$），决定了吸附过程的热效应必为负值，即等温吸附是放热的。绝大多数实验结果与理论预期相一致。但也有个别例外，如氢气在 Cu、Ag、Au 和 Cd 上的吸附却是吸热过程。下面介绍几种吸附热的定义和测定方法。

（一）等量吸附热、微分吸附热和积分吸附热

从热力学观点，吸附到达平衡时，吸附质 A 的气态和吸附态的自由能相等，即

$$G_{A(g)} = G_{A(a)}$$

当吸附量一定时，若温度有一微小变化，吸附平衡的压力也随之有极微的变化。因此，达到新的平衡时有

$$\mathrm{d}G_{A(g)} = \mathrm{d}G_{A(a)}$$

$$-S_{(g)}\mathrm{d}T + V_{(g)}\mathrm{d}P = -S_{(a)}\mathrm{d}T + V_{(a)}\mathrm{d}P$$

所以，从上述关系可得

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_a = \frac{S_{(g)} - S_{(a)}}{V_{(g)} - V_{(a)}} = \frac{q_{st}}{T(V_{(g)} - V_{(a)})}$$

式中，q_{st} 为等量吸附热。因 $V_{(g)} \gg V_{(a)}$，并假设吸附质的气态是理想气体，则 $V_{(g)} = RT/P$。上式也可整理得

$$\left(\frac{\partial \ln P}{\partial (1/T)}\right)_a = -\frac{q_{st}}{R} \quad (2\text{-}41)$$

此式与气-液平衡的 Clausius-Clapeyron 方程式相似。它表明，由吸附等量线的数据，作 $\ln P$ 对 $1/T$ 的图得一直线，从其斜率可以计算出 q_{st} 值。式(2-41)即为等量吸附热的定义式。

微分吸附热 q_d 是表示每增加一点吸附质时所放出的微小热

量，由于表面的不均匀性，在不同覆盖度 θ 时，微分吸附热的数值不同，所以微分吸附热的定义式为

$$q_d = (\delta Q / \partial n)_{TV} = (\delta Q / \partial \theta)_{TV} \tag{2-42}$$

积分吸附热 q_i 的定义式为

$$q_i = \int_0^n q_{st} \mathrm{d}n = \int_0^\theta q_{st} \mathrm{d}\theta \tag{2-43}$$

积分吸附热代表了从空白表面开始，固体吸附剂从气相中吸附 n 摩尔吸附质过程中的吸附热。

微分吸附热与等量吸附热之间存在如下关系

$$q_d = q_{st} - RT \tag{2-44}$$

实验表明，q_d 与 q_{st}值相差不大，所以通常把它们视为相等。

(二)吸附热的测定

吸附热的测定方法有很多，其中包括直接量热法、吸附等温线法和气相色谱法等。量热计的类型可以根据固体吸附剂的形状和性质来设计。除需要配有测定吸附量的装置和精密的量热设备之外，更主要的是要求吸附热能较快地传到量热计上。用直接量热法测得的是积分吸附热。

用 Clausius-Clapeyron 方法处理吸附等温线后得到吸附热的例子是氯乙烷在木炭上的吸附。根据图 2-12，当每克木炭吸附0.102克氯乙烷时(对应于 $\theta = 0.2$)，在 −15.3℃，0℃和 20℃时的平衡压力分别为 26.66，83.99 和 319.97Pa。以 $\ln P$ 对 $1/T$ 作图，得吸附量随压力变化曲线的一直线斜率为 −5 330K。将此斜率乘以 R，得 $q_{st} = 88.1 \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$。该值表示 $\theta = 0.2$ 时体系的等量吸附热。同样手法，可以获得其他覆盖度时等量吸附热的数据，并列表如下：

θ	0.06	0.08	0.10	0.20	0.30	0.40	0.50	0.60	0.70	0.80
q_{st}	113	94.0	92.3	88.1	82.3	79.8	79.8	81.5	75.7	74.0

注：q_{st}单位为 kJ/mol

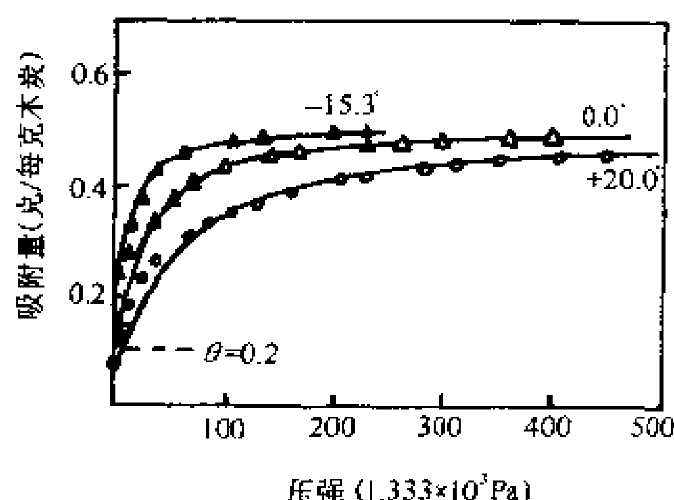


图 2-12 不同温度时氯乙烯在木炭上的吸附量随压力变化曲线

从上表的数据可以看出，开始阶段吸附热较高，随吸附量的增加而逐渐降低，这说明在固体表面上各吸附位置的吸附能不同，它优先吸附在那些活性较高，吸附能较大的位置。

气相色谱法是近年来提出的一种新方法。它是以吸附剂作为填充物。根据相对保留时间，保留体积和吸附热之间的关系计算吸附热 ΔH，其计算公式如下

$$\ln V_g = -\Delta H/RT + 常数$$

式中，V_g 为保留体积。采用脉冲色谱法测定不同温度下的 V_g 值，以 $\ln Vg$ 对 $1/T$ 作图，从斜率求得吸附热 ΔH，该吸附热也是等量吸附热。

三、吸附理论

研究人员将各种大量的吸附等温线（等温条件下，吸附量与压力之间的关系曲线），总结归纳成以下五种类型（见图 2-13）。

这五种类型的典型例子：类型Ⅰ为有机蒸气在活性炭上的吸附曲线；类型Ⅱ为氧在非孔性硅胶或 TiO_2 上的吸附曲线；类型Ⅲ为溴在硅胶上的吸附曲线；第Ⅳ种类型为水在石墨上的吸附曲线；类型Ⅴ为水在活性炭上的吸附曲线。这些吸附等温线形状的不同反映了吸附剂与吸附质分子之间相互作用的差别。

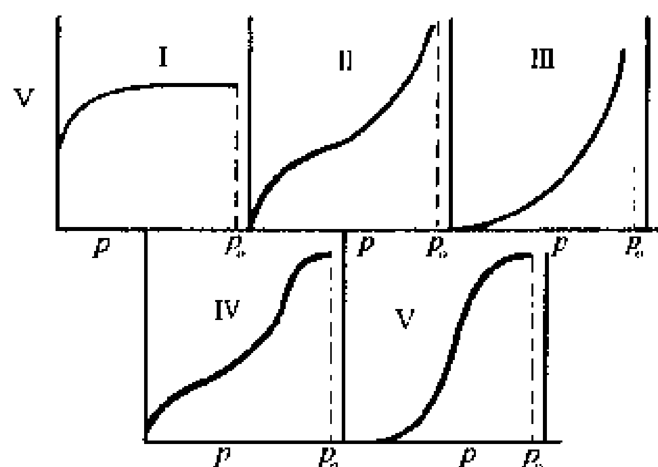


图 2-13 气体在固体表面上吸附等温线的不同类型

研究人员根据不同类型的吸附等温线，提出了各种吸附模型，这些吸附模型有它们各自的应用领域和适用范围。下面介绍两种典型的吸附理论。

(一)Langmuir 单分子层吸附理论

Langmuir 在研究低压下气体于金属表面上的吸附时，将所得数据处理后发现一些规律性的东西，并从动力学的观点出发提出了他的吸附模型和吸附等温式。典型的实验结果见表 2-3 和图 2-14。

表 2-3 H_2 在 Cu 粉上的部分吸附数据(298K)

Cu 粉(A)		Cu 粉(B)	
$P/10^3$ Pa	$V/10^{-6}m^3$	$P/10^3$ Pa	$V/10^{-6}m^3$
0.253	0.221	1.187	0.761
0.353	0.256	1.420	0.800
0.540	0.321	2.353	0.941
0.740	0.371	2.866	0.995
1.000	0.411	4.826	1.121
1.087	0.421	6.010	1.160
1.953	0.471	12.77	1.300

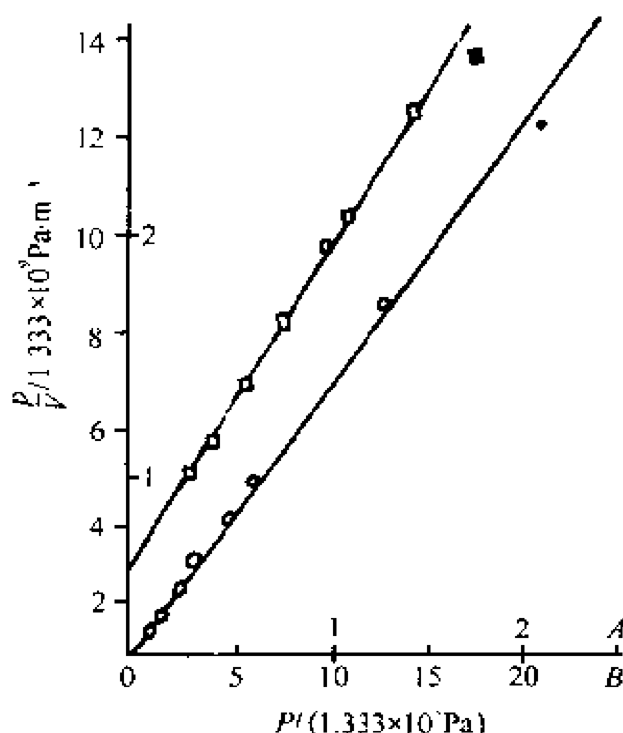


图 2-14　25℃时 H_2 在铜粉上的吸附等温线

Langmuir 吸附理论的基本要点：

(1)吸附能力来自力场的不饱和性。吸附只在空白位置上发生，覆盖满一层后力场即达饱和，因此吸附为单分子层吸附。

(2)吸附分子从表面返回气相的几率，不受周围环境和位置的影响，这表明吸附质分子间无作用力，而且表面是均匀的。

设表面上有 S 个吸附位置，当有 S_1 个位置被吸附质分子占据时，则有 $S_0 = S - S_1$ 位置是空白的。并令

$$\theta = S_1 / S \tag{2-45}$$

θ 称为覆盖度。当所有的吸附位置都被吸附上单分子层时，$\theta = 1$，所以$(1 - \theta)$代表空白表面的分数。当吸附达平衡时，吸附速度等于脱附速度。若以 μ 代表单位时间内在单位表面上的碰撞分子数，根据气体分子运动论

$$\mu = \frac{P}{\sqrt{2\pi mkT}} \tag{2-46}$$

式中，p 为气体压力；m 为气体分子的质量；k 为 Boltzmann 常数；T 为绝对温度。

设 α 为碰撞分子中被吸附的分数，根据 Langmuir 模型中的要点(1)，吸附速度 v_a 应为

$$v_a = \alpha\mu(1-\theta) \tag{2-47}$$

由要点(2)可知，单位时间、单位面积上解吸的分子数只与被覆盖的分数成正比，所以解吸速度 v_d 为

$$v_d = \nu\theta \tag{2-48}$$

式中，ν 为比例常数，由上式可以看出，它为 $\theta=1$ 时的解吸速度。

吸附平衡时，$v_a = v_d$，即可导出

$$\theta = \frac{\frac{\alpha}{\nu}\mu}{1+\frac{\alpha}{\nu}\mu} = \frac{bp}{1+bp} \tag{2-49}$$

式(2-49)即为 Langmuir 吸附等温式，其中

$$b = \frac{\alpha}{\nu}\frac{1}{(2\pi mkt)^{1/2}} \tag{2-50}$$

Langmuir 吸附等温式还可写为

$$\theta = \frac{V}{V_m} = \frac{bp}{1+bp}$$

或

$$V = \frac{V_m bp}{1+bp} \tag{2-51}$$

式中，V_m 代表每克吸附剂的表面覆盖满单分子层时的吸附量，也称最大吸附量；V 是每克吸附剂在气体压力为 p 时吸附气体的吸附量。V_m 和 V 在计算时均应以气体在标准状态下的体积表示。

式(2-49)中 b 称为吸附系数。若一个分子被吸附时放热 q，则被吸附分子中具有 q 以上能量的分子就能离开表面返回气相。根据 Boltzmann 定理，返回气相的分子数与 $\exp[-q/kT]$ 成正比，所以

$$\nu = \nu_0 \exp[-q/kT] \tag{2-52}$$

代入式(2-50)得

$$b = \alpha \exp[q/kT]/[\nu_0(2p\ mkT)^{1/2}]$$

可以看出，b 主要是温度和吸附热的函数。对于放热过程 q 增加，b 也随之增加。而 b 随温度的升高而减小。所以一般提高温度，吸附量降低。

Langmuir 吸附等温式可分为三种情况讨论。

(1)在压力足够低或吸附较弱时，$bp \ll 1$，则 $V = V_m bp$。这时 V 与 p 是直线关系。如图 2-15 所示的低压部分。

(2)当压力足够大或吸附较强时，$bp \gg 1$，则 $V = V_m$。这时 V 与 p 无关，吸附达到单分子层饱和。如图 2-15 中压力较高部分。

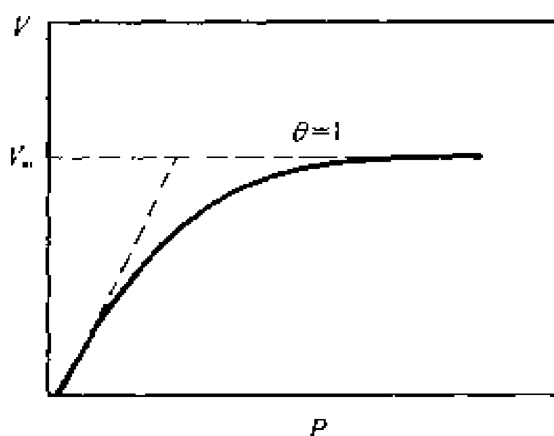


图 2-15　Langmuir 吸附等温式示意图

(3)当压力适中时，V 与 p 是曲线关系，如图 2-15 中的弯曲部分。从此可以看出，Langmuir 吸附等温式适用于第 Ⅰ 种吸附等温线类型。

下面讨论 Langmuir 吸附等温式的应用。

1.求吸附剂的比表面。Langmuir 吸附等温式也可写成如下形式

$$\frac{p}{V} = \frac{1}{bV_m} + \frac{p}{V_m} \tag{2-53}$$

用 p/V 对 p 作图是一条直线，从其截距和斜率可求得 V_m 和 b 值，由 V_m 值还可求得吸附剂的比表面 S_0，其计算公式为

$$S_0 = \frac{V_m}{22\ 400} N_0 \sigma^0 \tag{2-54}$$

式中，N_0 为 Avogadro 常数；σ^0 为吸附分子的截面积。

如前所述，Langmuir 吸附等温式适用于大多数单分子层的化学吸附，当吸附热变化不大，且覆盖度较小的绝大多数的化学吸附均能较好地服从 Langmuir 假设；于压力较大的多层物理吸附不符合 Langmuir 模型的假设，p/V 与 p 也不是直线关系。

2.动力学研究。对于多相催化反应，包括两种反应物气体在固体（如催化剂）表面上发生的一系列吸附，反应和脱附过程进行了研究。这里可以将 Langmuir 吸附等温式推广到两种气体 A、B 同时在一种固体表面上的吸附。

设 A、B 两种气体的覆盖度和分压分别为 θ_A、θ_B 及 p_A 和 p_B。当吸附达到平衡时，A、B 两种气体各自的吸附与解吸速度相等，即

$$\alpha_A\mu_A(1-\theta_A-\theta_B)=\nu_A\theta_A$$

或

$$\frac{\theta_A}{1-\theta_A-\theta_B}=\alpha_A p_A \tag{2-55 a}$$

$$\alpha_B\mu_B(1-\theta_A-\theta_B)=\nu_B\theta_B$$

或

$$\frac{\theta_B}{1-\theta_A-\theta_B}=\alpha_B p_B \tag{2-55 b}$$

式中，μ_A、μ_B、和 ν_A、ν_B 分别为 A、B 气体在单位时间、单位面积上的碰撞数和解吸速度的比例常数；α_A、α_B 分别为 A、B 气体单位时间、单位面积上碰撞分子被吸附的分数。根据式(2-52)得

$$a=\alpha_A\exp[q_A/kT]/[\nu_{oA}(2\pi m_A kT)^{1/2}]$$

$$b=\alpha_B\exp[q_B/kT]/[\nu_{oB}(2\pi m_B kT)^{1/2}]$$

式中，q_A、q_B 分别为 A 和 B 一个分子的吸附热。联立式(2-55a)和式(2-55b)，可以得到 A、B 两种气体混合吸附的 Langmuir 等温方程式

$$\theta_A = \frac{ap_A}{1 + ap_A + bP_B} \qquad (2\text{-}56\ a)$$

$$\theta_B = \frac{bp_B}{1 + ap_A + bP_B} \qquad (2\text{-}56\ b)$$

同理可以推得多种气体混合吸附时，其中某一种气体 i 的 Langmuir 吸附方程式

$$\theta_i = \frac{a_i p_i}{1 + \sum a_i p_A} \qquad (2\text{-}57)$$

从式(2-56a)和(2-56b)可以看出，A、B 气体的吸附是相互抑制的。

若 A 和 B 在催化剂表面上的吸附是整个反应的控制步骤，则由动力学方程可知

$$\frac{dx}{dt} = k\theta_A\theta_B = \frac{kK_A K_B p_A p_B}{(1 + K_A p_A + K_B p_B)^2} \qquad (2\text{-}58)$$

式中，dx/dt 为反应速率；k 为反应速率常数。

下面分几种情况讨论：

(1) A、B 均为弱吸附，即

$$K_A p_A + K_B p_B \ll 1$$

将此式代入式(2-58)得

$$dx/dt = kK_A K_B p_A p_B \qquad (2\text{-}59)$$

此即典型的二级反应。如在 Cu 催化剂上的 C_2H_4 加 H_2 反应就是一例。

(2) A 为弱吸附而 B 为中等强度的吸附，即

$$K_A p_A \ll K_B p_B + 1$$

将此式代入式(2-58)得

$$\frac{dx}{dt} = k\frac{K_A K_B p_A p_B}{(1 + K_B p_B)^2} \qquad (2\text{-}60)$$

该反应对 A 为一级，对 B 则为复杂反应。这类反应的特点是保持 p_A 不变时，反应速率随 p_B 的增加而出现极大值。例如下列反应



$$CO_2 + H_2 \xrightarrow{(pt)} H_2O + CO$$

当保持 H_2 分压不变时，反应速度随 p_{CO_2} 的改变而出现极值，如图 2-16 所示。

(3) A 为弱吸附而 B 为强吸附，即 $K_B p_B \gg 1 + K_A p_A$，于是式(2-58)可简化为

$$\frac{dx}{dt} = k\frac{K_A p_A}{K_B p_B} \qquad (2\text{-}61)$$

从式中可以看出，反应物 B 对反应起抑制作用。例如，低温下 Cu 催化剂上 C_2H_4 加 H_2 反应。

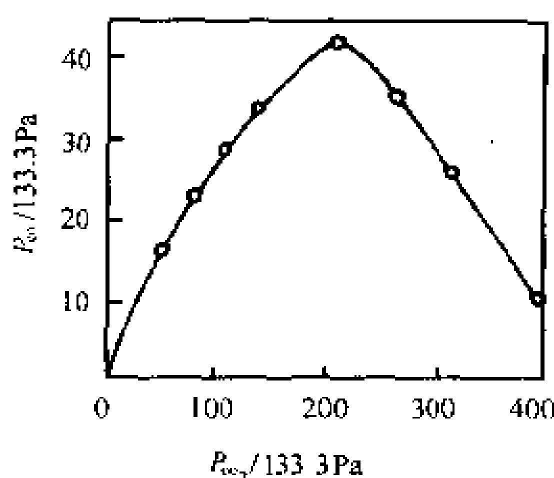


图 2-16 P_{CO_2} 对 $CO + H_2$ 反应速率的影响

($P_{H_2} = 1.3 \times 10^4$ Pa, $T = 1\,273$ K)

(二) BET 多分子层吸附理论

大多数固体对气体的吸附属于物理吸附，而且是多层的。在物理吸附中，不仅吸附剂与吸附质之间有 van ber Waals 引力，吸附质分子之间也有 van der Waals 引力。所以，当气相中的分子碰撞在被吸附的分子上，也有被吸附的可能。为此，Brunaner、Emmet 和 Teller 在 Langmuir 单分子层吸附理论基础上，提出了多分子层吸附理论，并简称为 BET 吸附理论。

BET 模型的基本要点如下：

(1) 在均匀固体表面上的吸附可以是多层的，各层都存在吸附平衡，此时吸附速度与解吸速度相等，不必上层吸附满才吸附下一层；

(2) 除第一层以外，其余各层的吸附热等于吸附质的液化热；

(3) 各吸附层中吸附质在水平方向上无相互作用。

根据上述假设(1)，当吸附达平衡时，固体表面有一部分可能是空白的，另一部分可能吸附了一层分子或二层分子，…，或 i 层分子，甚至 ∞ 层分子。设以 S_0、S_1、S_2… S_i…分别表示被 0、1、2… i …层分子所覆盖的面积。如果将表面摊成平面，以图 2-17 为例，

到达吸附平衡时，各分子层覆盖的面积保持一定。例如从空白面积 S_0 来看，吸附到 S_0 上的速度要和从 S_1 层解吸速度相等。在这种动态平衡情况下，各层相应的空白面积也为恒定。

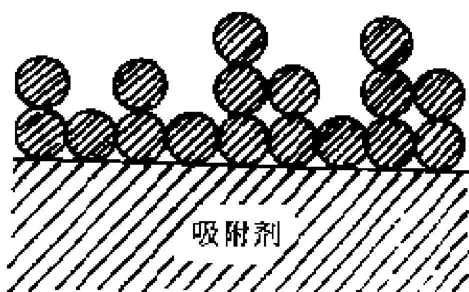


图 2-17　BET 吸附模型

在 S_0 上的吸附速度与气体的压力以及 S_0 面积成正比。而在 S_1 上解吸速度与在 S_1 上具有第一层吸附热 q_1 以上能量的分子数以及 S_1 的面积成正比，所以

$$a_1PS_0 = b_1S_1 \exp(-q_1/RT)$$

达到吸附平衡时 S_1 保持不变，在 S_1 上的吸附速度等于 S_2 上解吸速度，即

$$a_2PS_1 = b_2S_2 \exp(-q_2/RT)$$

同理，从各层的吸附平衡可逐一写出

$$a_3PS_2 = b_3S_3 \exp(-q_3/RT)$$

$$\cdots\cdots$$

$$a_iPS_{i-1} = b_iS_i \exp(-q_i/RT) \tag{2-62}$$

所以每克吸附剂的总面积应当是

$$S = \sum_{i=0}^{\infty} S_i$$

相应地，吸附平衡时，被吸附气体的总体积是

$$V = V_0\sum_{i=0}^{\infty} iS_i$$

式中，V_0 是在一平方厘米表面上覆盖一层分子时所需气体的体积。根据以上两式，得

$$\theta = \frac{V}{V_m} = \frac{V}{SV_0} = \sum_{i=0}^{\infty} iS_i \Big/ \sum_{i=0}^{\infty} S_i \tag{2-63}$$

式中，V_m 的定义和 Langmuir 吸附式中相同，表示每克吸附剂的表

面覆盖满单分子层时的吸附量。因此，这里的覆盖度 θ 可以大于 1。只有第一层的吸附质分子与固体表面接触，而自第二层起，吸附质只与自身分子相接触，因为 van der Waals 引力的有效距离很小，故自第二层以上的分子不受固体表面引力的影响，或影响很小。因而又引假设(2)

$$q_2 = q_3 = \cdots = q_L$$

q_L 是吸附质的液化热，这就是认为自第二层以上的吸附热都等于吸附质的液化热，同时有

$$b_2/a_2 = b_3/a_3 = \cdots = b_i/a_i = \cdots = g$$

g 为常数. 这就是认定自第二层以上分子的解吸、吸附的性质和液态吸附质的蒸发、凝聚是一样的，即将第二层以上的吸附质看作是液体。若令

$$y = (a_1/b_1)p\ \exp(q_1/RT) \tag{2-64a}$$

$$x = (p/g)\exp(q_L/RT) \tag{2-64b}$$

则式(2-62)中各式就变成

$$S_1 = yS_0$$

$$S_2 = xS_1$$

$$S_3 = xS_2 = x^2S_1$$

$$\cdots\cdots$$

$$S_i = x^{i-1}S_1 = yx^{i-1}S_0 = cx^iS_0 \tag{2-65}$$

式中

$$c = \frac{y}{x} = \frac{a_1 g}{b_1}\exp\left(\frac{q_1 - q_L}{RT}\right) \tag{2-66}$$

根据以上各式，一克吸附剂的总表面积为

$$S = S_0 + S_1 + \cdots + S_i + \cdots = S_0 + \sum_{i=0}^{\infty} cx^iS_0 = S_0\left(1 + c\sum_{i=0}^{\infty} x^i\right) \tag{2-67 a}$$

在平衡时被吸附气体的总体积为

$$V = V_0 \sum_{i=0}^{\infty} iS_i = V_0 \sum_{i=0}^{\infty} c_i x^i S_0 = V_0 c S_0 \sum_{i=0}^{\infty} ix^i \qquad (2\text{-}67\ \mathrm{b})$$

将式(2-67*a*)和(2-67*b*)代入式(2-63)得

$$\frac{V}{V_m} = \frac{c\sum_{i=0}^{\infty} ix^i}{1 + c\sum_{i=0}^{\infty} x^i} \qquad (2\text{-}68)$$

因为

$$\sum_{i=0}^{\infty} x^i = \frac{x}{1-x}$$

$$\sum_{i=0}^{\infty} ix^i = x\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\sum_{i=0}^{\infty} x^i = \frac{x}{(1-x)^2}$$

所以式(2-68)可简化为

$$\frac{V}{V_m} = \frac{cx}{(1-x)(1-x+cx)} \qquad (2\text{-}69)$$

因为原假设在固体表面上的吸附层可以无限多,所以吸附量不受限制。只有当压力等于气体饱和蒸气压时,即 $p = p_0$,才能使 $V \to \infty$。从式(2-69)知,只有当 $x = 1$ 时,V 才趋于无穷大。

根据式(2-64b),可得

$$p_0 \exp(q_L/RT)/g = 1$$

或

$$p_0 = g\exp(-q_L/RT)$$

这说明 x 就是相对压力,即 $x = p/p_0$,代入式(2-69),得

$$V = \frac{V_m cP}{(P_0 - P)[1 + (c-1)P/P_0]} \qquad (2\text{-}70)$$

式(2-70)是 BET 二常数公式,常数是 V_m 和 c。从式(2-66),得 c 的物理意义是

$$c \approx \left(\frac{a_1 b_2}{a_2 b_1}\right)\exp\left(\frac{q_1 - q_L}{RT}\right)$$

从 a、b 的性质来看,$a_1 b_2 \approx a_2 b_1$,所以

$$c \approx \exp\left(\frac{q_1 - q_L}{RT}\right) \qquad (2\text{-}71)$$

如能得到 c 值，并从表中查得吸附质的液化热 q_L，就可以计算出第一层的吸附热 q_1。

BET 二常数方程式还可以写成下列直线方程的形式

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{c-1}{V_m c} \cdot \frac{P}{P_0} \qquad (2\text{-}72)$$

BET 理论发表近 60 年来，被科学界普遍接受并采用。这主要是由于它的物理图像形象较简单，归纳了Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ三种类型的等温吸附规律。Brain 等人[9,10]在 BET 理论的基础上又提出了四常数方程式，用于多孔性固体，并讨论了Ⅳ和Ⅴ类型的等温吸附规律。BET 理论的主要问题与 Langmuir 理论一样，忽略了固体表面的不均匀性。

根据实验测定的数据，用 $p/V(p_0 - p)$ 对 p/p_0 作图得一直线，说明该吸附规律符合 BET 公式。并且可以通过直线的斜率和截距计算 V_m 和 c 值。由此还可求得固体的比表面 S_0。

例如用容量法，在液氮温度下（－195℃）测定液氮在硅胶上的吸附量。以 $p/V(p - p_0)$ 对 p/p_0 作图得一直线（如图 2-18），并求得该直线的斜率和截距 a 和 b

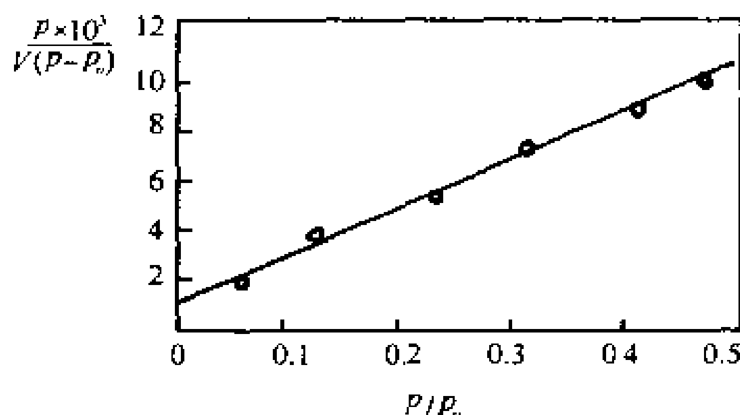


图 2-18　液氮在硅胶上的吸附等温线

[$p/V(p - p_0) \sim p/p_0$ 图]

$$a = 20.2 \times 10^{-3}, b = 0.23 \times 10^{-3}$$

由式(2-72)可知

$$V_m = 1/(a+b) = 1/(20.2+0.23)\times 10^{-3} = 49.0\text{ml}\cdot\text{g}^{-1}$$

代入式(2-54)得

$$S_0 = (V_m/22\,400)N_0\sigma^0$$

$$= (49.0/22\,400)\times 6.023\times 10^{23}\times 16.2\times 10^{-20} = 213\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$$

四、研究吸附的其他方法

前面介绍了吸附热、比表面、吸附量以及吸附等温线等研究吸附的方法。许多功能性物质,如固体催化剂、气敏材料,还有像环保中金属的防腐等,通过对它们吸附前后表面形态变化的研究,可以揭示多相催化反应机理以及对气体敏感性等作出合理的微观解释。这里介绍几种近代关于固体表面形态及吸附质与吸附剂之间各种作用的测试手段。

(一)红外吸附光谱(IR)

红外特征吸收可以提供大量关于吸附质以及有关吸附质-固体键的资料。通过吸附质在吸附前后红外吸收光谱的位移,可以解释表面吸附键的特性。不同的振动频率代表了吸附分子中不同的原子与表面成键。

该方法有助于区分物理吸附和化学吸附。由于物理吸附是靠 van der Waals 力,而化学吸附则形成化学键。所以,物理吸附一般只能观察到谱带的位移,不产生新的谱带;而化学吸附由于新键的生成,往往出现新的谱带。另外,通过 IR 还可以确定化学吸附分子的构型。例如 CO 在金属上的化学吸附可能有直线式或是桥式两种。红外光谱测定表明 CO 在 Pd 上有 5.45μm、5.3μm、5.2μm和 4.85μm 吸收谱带。已知 4.8~5.0μm 的谱带是直线式结构,5.4μm 是桥式结构,测试发现,随覆盖度的增加 4.85μm 谱带越来越强,说明直线式结构增强了。

(二)表面光电压谱(SPS)

表面光电压谱作为固体表面物性的研究和特征参数的表征手段,是近几十年发展起来的。它测试的是对于同一表面在调制光

(近红外—可见—紫外)照前后表面 Gibbs 函数的变化(ΔW),它还可获得样品表面电子行为的信息。

目前,更多的是应用该技术研究固体材料的表面物性和相间的电荷转移过程[11]。又如利用 SPS 技术研究 CO 和吡啶在酞菁锰表面上的吸附过程时发现[12],CO 的吸附具有可逆性、吸附选择性差等物理吸附的特征;而吡啶分子在酞菁锰上的吸附是不可逆的,并具有选择性,因此为化学吸附。还有人利用 SPS 技术研究多相催化反应中的相间电荷转移过程和催化反应机理等。

(三)紫外光电子能谱(UPS)

UPS 是将紫外光射在固体表面上,然后观察射出的光电子。其中紫外光的波长是主要变量,入射角和光的偏振是辅助变量。检测发射出的光电子能谱发现,当固体表面的吸附发生后,出现的新峰或峰位的移动,这可能与吸附质与固体形成的络合物有关。所以,UPS 研究的是吸附质-固体键的表面态,它可以提供有关化学吸附的有价值的一些定量的数据。它所提供的信息与有关气体-固体键合的理论模型相结合能够给出有关键能的图像。可以说 UPS 是研究表面态和吸附键最重要的表面光谱方法。

第三节　润　　湿

将一滴水滴在干净的玻璃板上,水滴将很快扩展开;将水滴滴在涂上石腊的玻璃板上则水滴保持球形而不展开。在纯棉织物和涂上某种物质的雨布上也会出现上述两种不同的现象。习惯上将前者称为润湿,后者称做不润湿。下面通过物理化学的方法,从不同的角度给出液体在固体表面的润湿标准及其判据。

一、润湿的判据

(一)接触角及其滞后

液体对固体的润湿程度通常可以用接触角 θ 表示,θ 定义为气、液、固三相交界点 A,沿液面的切线与固体表面的夹角(见图

2-19)。当 $\theta < 90°$ 时，液体对固体润湿；当 $\theta > 90°$ 时，液体对固体不润湿。以上两种情况，液体在固体表面都会形成一定的形状。而当 $\theta = 0°$ 时，液体对固体完全润湿，液体在固体表面上铺展。接触角 θ 的大小可以用 Young 方程表示

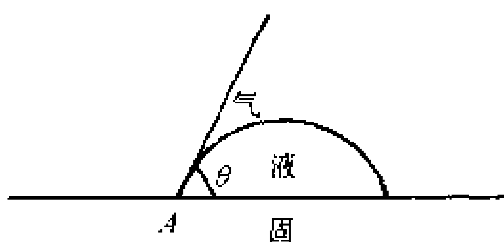


图 2-19　接触角

$$\cos\theta(\sigma_S - \sigma_{S-L})/\sigma_L \tag{2-73}$$

式中，σ_S、σ_L、σ_{S-L}分别为固体、液体的表面张力及固—液间的界面张力。该式说明，当上述这些数值一定时，接触角 θ 的数值也一定。

许多研究表明，当增加在干净固体表面上液滴的体积时，所测得的接触角比减少该液体体积时所测得的接触角大。将前者测得的接触角称为前进接触角，以 θ_A 表示，而后者测得的接触角称为后退接触角，以 θ_R 表示。并将接触角之间的这种差异称之为接触角滞后（见图 2-20）。

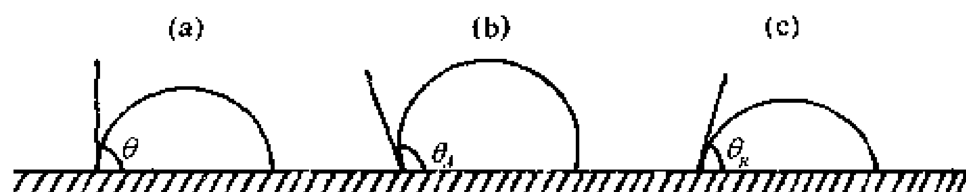


图 2-20　接触角滞后

一般认为接触角滞后主要有以下三个原因。

(1)非平衡态：接触角的测定应该是在平衡态下测定，即滴在固体表面上的液滴与固体及气体所组成的体系应处于热力学平衡状态。但是由于某些原因，例如是高粘度的液体滴在固体表面上等，在测试过程中往往达不到平衡状态而出现滞后现象。

(2)固体表面粗糙：即使体系能够达到上述平衡状态，固体表面的粗糙仍会导致滞后现象的发生。所以常将在粗糙表面上测得的接触角称之为表观接触角。

(3)固体表面污染：由于固体表面具有一定的表面能，所以它很容易吸附外来杂质而被污染。当气相中的成分发生变化时，固体表而的吸附也会发生变化，最终导致了 θ_A 和 θ_B 的变化。

(二)润湿功

润湿过程实际上是固体表面上所吸附的气体被液体所取代的过程。由于润湿，固-气表面消失了，而形成固-液界而。在此过程中，体系的 Gibbs 自由能也将发生变化。因此，可以将体系 Gibbs 自由能的变化作为衡量润湿情况的判据。

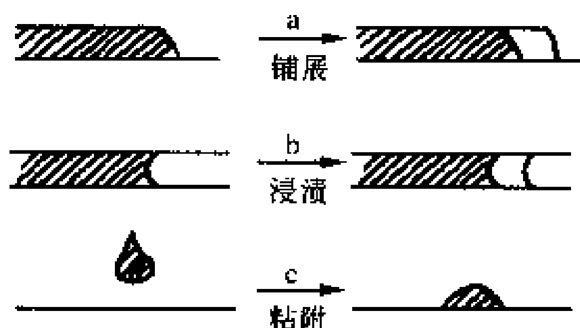


图 2-21　润湿的三种类型

润湿的类型大致可以分为以下三种(见图 2-21)。

1.铺展润湿

水或乙醇在洁净的玻璃板上的扩展即属这种类型。在单位面积上进行该过程的 Gibbs 自由能变为

$$\Delta G_S = \sigma_{L-S} - \sigma_S + \sigma_L$$

式中，ΔG_S 为在单位面积上进行铺展润湿的 Gibbs 自由能变化。

若该过程所作的功用 W_S 表示，则有

$$W_S = -\Delta G_S = \sigma_S - \sigma_L - \sigma_{L-S} \qquad (2\text{-}74\ \text{a})$$

称 W_S 为铺展功，其物理意义是：在等温等压条件下，把固体表面上铺展开的液体收缩单位而积，露出固体表面时所需要的功。所以，常将其称为铺展系数 S，即

$$S = W_S = \sigma_S - (\sigma_L + \sigma_{L-S}) \qquad (2\text{-}74\ \text{b})$$

从式(2-74)可以看出，该润湿过程所做的功等于 Gibbs 自由能的减少，即 Gibbs 自由能降低得越多，做的功就越大，润湿过程就越容易进行。

2.浸渍润湿

将固体浸入水中而产生润湿的过程称为浸渍润湿。与式(2-74)同样的道理。该过程所作的浸渍功可用下式表示

$$W_i = \sigma_S - \sigma_{L-S} \tag{2-75}$$

式中，W_i 称为浸渍功，W_i 值越大，越易进行浸渍润湿。

3.粘附润湿

粘附润湿过程的功为

$$W_a = \sigma_S + \sigma_L - \sigma_{L-S} \tag{2-76}$$

式中，W_a 为粘附功。将汞滴滴在玻璃板上引起的润湿就是粘附润湿的例子。同理可知，W_a 越大，则越易进行粘附润湿。

到目前为止式(2-74)、(2-75)和式(2-76)中的 σ_S 和 σ_{S-L} 还不能够通过实验测得。因此，应对上述三式进行处理，以达到消去 σ_S 和 σ_{S-L} 的目的。已知当液滴滴在固体表面时，σ_S、σ_{S-L} 和 σ_l 三者之间有如下关系(式 2-73)

$$\sigma_S = \sigma_{L-S} + \sigma_L\cos\theta$$

将该式分别代入式(2-74b)、(2-75)、(2-76)中，可得如下三式

$$W_S = S = \sigma_L(\cos\theta - 1) \tag{2-74b'}$$

$$W_i = \sigma_L\cos\theta \tag{2-75'}$$

$$W_a = \sigma_L(\cos\theta + 1) \tag{2-76'}$$

根据式(2-74′)、(2-75′)及(2-76′)得到各润湿过程的判据：

铺展润湿	$W_S \geq 0$,	即 $\theta = 0°$,
浸渍润湿	$W_i \geq 0$,	即 $\theta \leq 90°$,
粘附润湿	$W_a \geq 0$,	即 $\theta \leq 180°$。

由此可以看出，对一个润湿过程的研究，应首先确定它是属于哪一类润湿，通过实验测定 σ_L 和 θ，计算这种润湿功的大小，并以此来判断它的润湿程度。

(三)临界表面张力(σ_c)

除上述几种润湿程度的判据外，还有一种判断润湿的标准，即

固体的临界表面张力。要判断某种固体被各种液体润湿程度的大小，常常用接触角的大小作为依据。Zisman 发现，在烃类及高分子固体上将各种液体的表面张力对接触角的余弦作图，常呈直线关系。图 2-22 给出了当聚乙烯表面与各种液体接触时，表面张力与 $\cos\theta$ 的关系。从图中可以看出，将直线外推到 $\cos\theta = 1$，即 $\theta = 0$ 时，得到表面张力的值为 $31\mathrm{mN \cdot m^{-1}}$，把这个值叫做聚乙烯的临界表面张力。用 σ_c 表示。σ_c 物理意义是：当液体的表面张力比某固体临界表面张力小时，该液体即可润湿这种固体的表面；反之则不能润湿该固体的表面。另外还发现，饱和烃或者碘化甲烷、甲酰胺、甘油等极性有机液体，按上述关系作图也能得到一条直线。

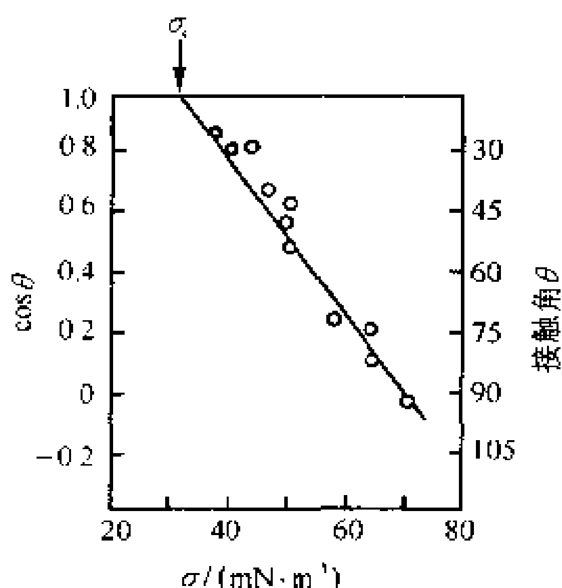


图 2-22 液体润湿聚乙烯表面的 Zisman 曲线

表 2-4 给出了几种固体的临界表面张力值。从中可以看出，随表面极性的增加，临界表面张力也增大。

表 2-4 几种固体的临界表面张力

固　体	$\sigma_c/\mathrm{mN \cdot m^{-1}}$	固　体	$\sigma_c/\mathrm{mN \cdot m^{-1}}$
聚四氟乙烯	18	萘	25
正十六烷	29	聚乙烯	31
聚苯乙烯	33～43	尼龙	42～46

二、润湿热

与气体在固体表面上吸附相同，某种洁净的固体表面被液体所润湿时，通常是放热的，这种热称为润湿热。将润湿过程看作是

固-气界面的消失和固-液界面的形成过程，则润湿热可以表示为

$$q_w = U^S - U^{S-L} \tag{2-77}$$

式中，q_w 为液体对固体的润湿热，U^S 为被润湿固体的总表面能，U^{S-L}为形成固液界面的总界面能。考虑到式(2-8)，$U^S = \sigma - T(\partial\sigma/\partial T)_P$，将相应的 U 值代入式(2-77)，得

$$q_w = (\sigma_S - \sigma_{L-S}) - T(\mathrm{d}\sigma_S/\mathrm{d}T) + (\mathrm{d}\sigma_{S-L}/\mathrm{d}T) \tag{2-78}$$

将 Young 方程式代入式(2-78)，并整理得

$$q_w = U^L\cos\theta - T\sigma_L(\mathrm{d}\cos\theta/\mathrm{d}T) \tag{2-79}$$

式中，U^L 为液体的总表面能。式(2-79)也可写为

$$q_w = U^L\cos\theta + T\sigma_L\sin\theta(\mathrm{d}\theta/\mathrm{d}T) \tag{2-80}$$

上述方程式两边的参数均可通过实验测定。如能测得接触角、液体的表面张力及它们的温度系数，就可以求得润湿热；反之，也可以求得接触角。当接触角接近90°时，起控制 q_w 作用的是方程式右边第二项。

实验表明，润湿热与固-液分子间的亲合力密切相关，图 2-23 就是一例，从图中可以看出 TiO_2 表面对各种液体的润湿热与这些液体偶极矩之间呈明显的直线关系。并有下述规律：液体的极性越强，固-液间相互作用越大，则润湿热越大，润湿效果越好。另外，固体的比表面以及液体的纯度等对润湿也都会产生相应的影响。

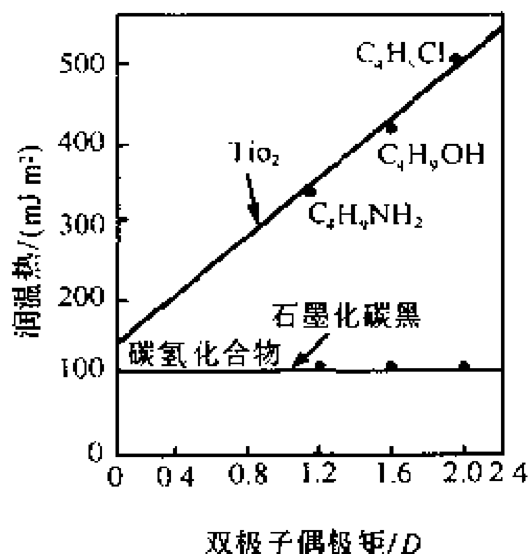


图 2-23 浸渍热与液体极性间的关系

三、接触角的测定方法

测定接触角的方法很多，这里介绍两类简便可行的方法，即高度测量法和直接测量法。

(二)直接测量法

直接测量法也称投影法。它是测定接触角最简单的方法。这一方法是将固体表面上的液滴,或将浸入液体中的固体表面上形成的气泡投影到屏幕上,然后直接测量切线与相界面的夹角 θ,如图 2-25(a,b)所示。直接测量法中有时还采用插板法,如图 2-25(c)。将固体试样切成几厘米宽薄板,并插入试样液体中。转动板的位置,直到朝向板面的液体完全水平为止。此时板与水平液面的夹角即为接触角,它可直接用量角器读出。

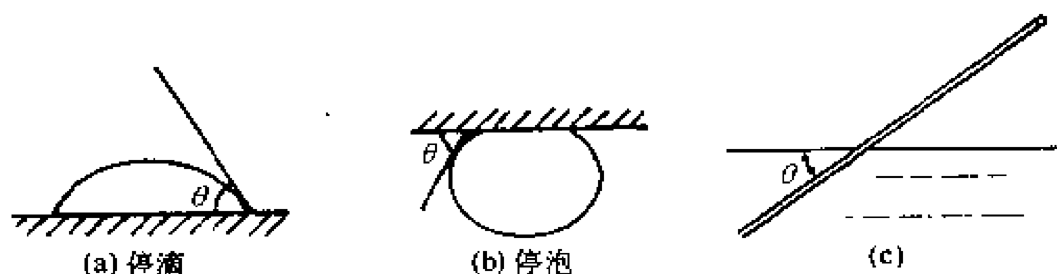


图 2-25　直接量角法示意图

测量接触角的方法除上述介绍的几种外,还有重量法、光反射法等,但要准确测量它却不容易。问题在于影响接触角的因素较多,它们包括温度,气、液、固三相的性质以及固体表面的光滑程度等。

四、润湿应用举例

(一)浮选

浮选是润湿的重要应用课题之一。它被广泛地用于精选与分离工艺。浮选过程实际上是使溶液中原亲水的颗粒表面变成憎水,并附在气泡表面上的分离过程。这一过程的实现通常有两种方法:泡沫浮选法和表层浮选法。这里以泡沫浮选法为例予以说明。

泡沫浮选的过程是吸附着捕集剂的颗粒附着在气泡上并浮出浮选槽的过程。该过程可用图 2-26 描述。从图 2-26 可见,上述过程是固体颗粒-液及液-气界面的消失而固-气界面的形成过程。

这一过程在单位面积上的 Gibbs 自由焓变化为

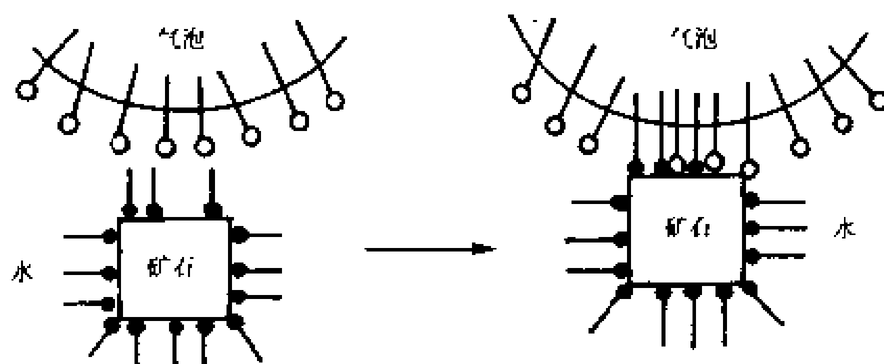


图 2-26　气泡固化过程示意图

$$\Delta G = \sigma_S - (\sigma_{L-S} + \sigma_L) \tag{2-83}$$

根据 Young 方程 $\cos\theta = (\sigma_S - \sigma_{L-S})/\sigma_L$，则(2-83)式可以写成

$$\Delta G = \sigma_L(\cos\theta - 1) \tag{2-84}$$

可以看出，该过程为铺展过程的逆过程。从热力学的角度可知，气泡附着颗粒的过程为自发。因此，常以 $\cos\theta$ 值表示润湿度，而以 $(1-\cos\theta)$ 表示可浮性。过程自发进行的条件是 $\Delta G < 0$，即只有当 $\theta > 0$，才可能有 $(1-\cos\theta) > 0$，此时触角越大，润湿度越小，而可浮性则越大。$\theta = 180°$，即 $1-\cos\theta = 2$，$\Delta G = -2$ 时，可浮性最大。当 θ 值在 90～180°之间 $(1-\cos\theta) > 0$ 时，颗粒仍有较好的可浮性。但这只意味着气泡附着颗粒过程能自发进行。附着在气泡上的颗粒能否浮上液面被分离，还取决于它们之间力的相互作用。

简单的情况是一个气泡粘附着一粒颗粒。若气泡的半径为 r，气泡与颗粒接触面的半径为 a，固体的接触角为 θ，颗粒在水中的重力为 G'。而液-气表面张力为 σ_L，则它们之间相互作用关系如图 2-27 所示。

为了将问题简化，不考虑搅拌等外力作用，也不考虑由于颗粒所处不同深度所产生的水压力。这时粘附着气泡的颗粒浸在水中所受上浮力 F_1 为表面张力 σ_L 的垂直分量，即

$$F_1 = 2\pi a\sigma_L \sin\theta \tag{2-85}$$

其下沉力 F_2 包括了颗粒在水中的重力 G' 及气泡内气体对固体颗粒的压力，它等于气泡内反抗曲面的内压力 $2\sigma_L/r$ 与接触面积 πa^2 的乘积，故

$$F_2 = G' + \pi a^2(2\sigma_L/r) \qquad (2\text{-}86)$$

粘附气泡的颗粒能浮出液面的条件是：$F_1 \geq F_2$，即

$$2\pi a\sigma_L \sin\theta \geq G' + \pi a^2(2\sigma_L/r)$$

或

$$\sin\theta \geq (G'/2\pi a\sigma_L) + a/r \qquad (2\text{-}87)$$

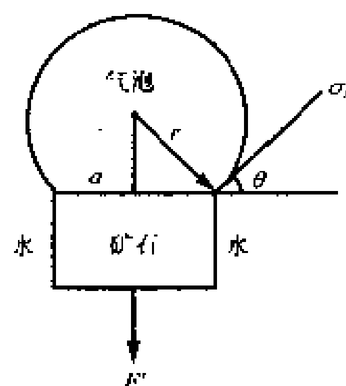


图 2-27　气泡粘附固体颗粒时它们之间的相互作用力

若颗粒的体积为 V（m^3），密度为 ρ（$Kg\cdot m^{-3}$），重力加速度为 g，以及浮选用水（含有少量浮选剂）的密度为 1 000（$kg\cdot m^{-3}$），则颗粒在水中的重力 G' 可表示为

$$G' = V(\rho - 1\ 000)g$$

将其代入(2-87)式，得

$$\sin\theta \geq [\ Vg(\rho - 1\ 000/2\pi a\sigma_L]\ + a/r \qquad (2\text{-}88)$$

从式(2-87)及(2-88)可见。增大 θ、σ_L 和 ρ 值对泡沫浮选有利。实际上，为了满足颗粒浮选的要求，可加入捕集剂以增大 θ 值，加入调整剂以改变 θ 及 σ_L 值，从而达到最佳的浮选效果。

其中捕集剂能与颗粒表面作用，降低其润湿性，使颗粒表面变成憎水性，从面附着于气泡表面并浮出。捕集剂大多为表面活性剂，当它加入以后，以其极性基吸附在亲水的颗粒上，而非极性基则露在外而形成一层憎水性膜，并粘附在气泡上，如图 2-26 所示。捕集剂的用量要恰当，如果用量过多会形成双层吸附。第二层的非极性基与第一层外向的非极性基相联接，使得第二层的极性基露在外面。这使颗粒表面表现出对水的润湿性，难以粘附于气泡而浮出，反而起到抑制剂的作用。

通过浮选法可以进行矿石浮选（包括金属矿和非金属矿的浮

选)、废纸脱墨、净化工业废水等。

（二）对润湿的调节

从以上实例可以看出，为了达到浮选分离的目的，提高或降低表面润湿性的最有效办法就是加入润湿剂。润湿剂的主要作用就是对润湿的调节，这种作用概括起来包括以下面两种方法。

1. 提高疏液表面的润湿能力

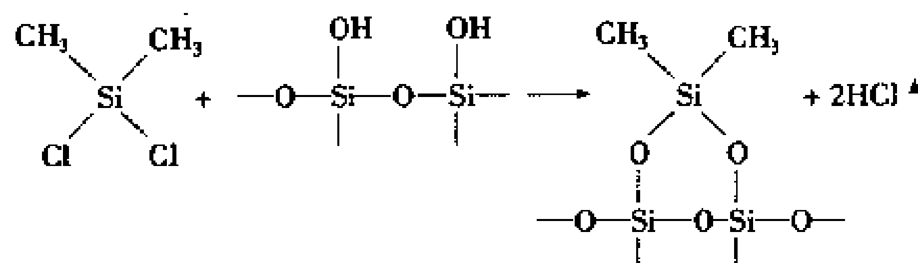
这里的疏液表面是指接触角在 $90° < \theta < 180°$ 范围内的表面。这类表面具有较低的表面自由能。以水为例，当水的表面张力大于某固体的临界表面张力 σ_c 时，水不能在该固体表面铺展。为了改善体系的润湿性质，常常在水中加入一些润湿剂。润湿剂润湿效率的高低是以它在选作标准的低能表面上发生铺展所需的最低浓度来衡量。这一作用的实质是降低液体的表面张力，使之小于固体的 σ_c，来满足发生铺展的条件。因此，最好的润湿剂降低某液体的表面张力也最多。

另外，还有一些物质能够改变物质的表面结构，使低能表面变为高能表面，并由原来对水不润湿变为润湿。例如有人发现，将聚乙烯、聚四氟乙烯、石腊等典型的低能表面固体浸在金属氧化物的水溶胶中，经过一段时间，水合金属氧化物在低能表面上发生相当牢固的粘附，干燥后，可使表面润湿性质发生永久性改变。例如，聚四氟乙烯表面在浓度为 $3.7 \times 10^{-2} mol \cdot dm^{-3}$ 的 $Fe(OH)_3$ 溶胶中浸泡 16 分钟，其前进接触角由原来的 $105° \pm 2$ 降至 $54° \pm 2$，后退接触角由 $101° \pm 3$ 降至零。

2. 降低亲液表面的润湿能力

高能表面可以吸附与它电性相反的离子。若高能表面带有负电荷，则能吸附阳离子型表面活性剂。阳离子表面活性剂将其极性基团吸附在固体表面，面使其非极性的碳氢链朝向外部，从面使得体系的表面能降低。该吸附过程可以是物理吸附，也可以是化学吸附。能够降低固体表面能的物质常见的有重金属皂类、高级

脂肪酸、有机胺盐、有机硅化合物、氟表面活性剂等。其中硅化合物和氟化合物效果最好，是良好的防水、抗粘材料（全氟材料更有防油的效用）。可以采用某些手段使这些化合物与固体表面通过化学键结合，得到牢固的分子层。例如，以二氯二甲基硅烷处理玻璃，即发生下列表面反应：



这使表面高度憎水化，憎水层也非常稳定。

第四节　不溶性单分子膜

一、不溶性单分子膜的铺展

将一滴油滴在干净的水面上后，有下面三种可能出现的情况：(1)油滴停在水面上，形成一个透镜形状的液滴，如图 2-28 所示；(2)在液面上铺展成均匀分布的薄膜，这一薄膜是有一定厚度的双重膜，它是由膜-液和膜-气两个界面组成，而且这两个界面都有自己独立的界面张力；(3)油滴展开成一单分层薄膜，其多余部分形成液镜，如图 2-29 所示。

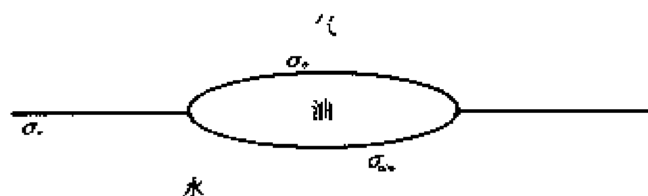


图 2-28　一滴不铺展的油在水面上

下面通过体系表面自由能的变化来说明上述三种情况。在

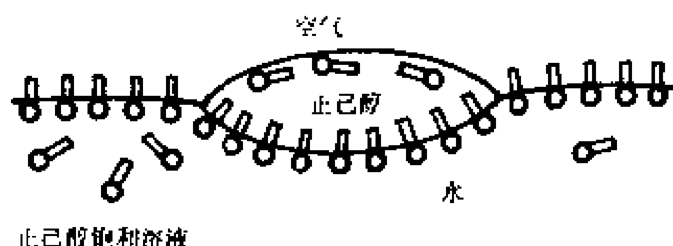


图 2-29　正己醇在水面上展开

等温、等压条件下，油滴在水面上的铺展过程是水的表面被油-水界面和油的表面取而代之的过程。由式(2-74b)可知，这一过程的铺展系数等于该过程表面自由能的降低量，即

$$S_{o/w} = \sigma_w - (\sigma_o + \sigma_{o/w}) \tag{2-89}$$

式中，$S_{o/w}$为油在水表面的铺展系数；σ_w 和 σ_o 分别为水和油的表面张力；$\sigma_{o/w}$为油-水之间的界面张力。

由铺展系数的定义可知，在等温等条件下，$S_{o/w} \geq 0(\Delta G < 0)$发生铺展，即上述第二种情况。$S_{o/w} < 0(\Delta G > 0)$时不发生铺展，为上述第一种情况，表 2-5 列出几种有机液体在水面上的铺展系数。可以看出，一些长链醇、酸和酯的铺展系数大于零，它们都在水的表面上铺展开，当稍有过量便形成上述第三个情况。对于那些铺展系数小于零的物质像 CH_2I_2 和 CBr_4 等，不能在水面上展开，属上述第一种情况。

表 2-5　20℃时一些有机液体在水面上的铺展系数

化合物	$S_o/w(\mathrm{mN \cdot m^{-1}})$	化合物	$S_o/w(\mathrm{mN \cdot m^{-1}})$
丁　酸	45.66	二溴乙烯	-3.19
正辛醇	35.70	二硫化碳	-6.94
庚　醇	32.20	溴　仿	-9.58
硝基甲苯	26.32	二碘甲烷	-26.50
油　酸	24.62		
异戊烷	9.44		
苯	8.94		
己　烷	3.41		

上面讨论的是铺展过程的理想状态，即两种液体之间是完全不互溶的。严格讲，两液体接触一定时间后，会发生相互溶解并逐渐达到饱和，与此同时表面张力和铺展系数都将随之变化。所以，式(2-89)给出的是初始铺展系数 $S_{o/w}$，而经过长时间接触，并达饱和时的铺展系数 $S_{o/w}$存在很大的差异，有时甚至可以改变符号。表 2-6 中给出的数据就是一个明显的例子。表中 σ'_w 和 σ'_o 分别表示两种液体相互饱和后，水和油的表面张力 $\sigma_w = 72.75\mathrm{mN\cdot m^{-1}}$。

表 2-6　在水面上长时间接触后的铺展系数

σ'_w	σ_o	σ'_o	σ_w/o	σ_o/w	σ'_o/w	
苯	62.36	28.85	28.82	35.05	8.84	-1.49
己醇	28.5	24.8	24.7	6.8	41.2	-3.0

以苯为例，由于 $S_{o/w}>0$，将苯滴在水面上将会自动展开。经过一段时间，苯会慢慢溶解在水中，使水的表面张力从 72.75 降到 $62.36\mathrm{mN\cdot m^{-1}}$，这时 $S'_{o/w}<0$，因此已展开的苯又重新聚集起来，形成“透镜”状油滴，如上述第三种情况。

二、不溶性薄膜的实验研究方法

(一)表面压(Π)

将有机溶质 RX(R 为长链烷烃，X 是极性基团)与易挥发性溶剂配制成一稀溶液，取少量此种溶液滴加在很大面积的水面上，它将向四周扩散。当溶剂都蒸发后，表面上形成一层单分子层的有机溶质。在扩散过程中，如果在水面上有一非常薄的长度为 L 的浮片，由于不溶物分子在水面上自由运动，对单位长度浮片会有一推动力 Π，使浮片移动距离 $\mathrm{d}x$，因此，对浮片所做的功为 $\Pi L\mathrm{d}x$。浮片移动 $\mathrm{d}x$ 后，不溶物的膜增加的面积为 $L\mathrm{d}x$，所以体系的 Gibbs 自由焓减少了$(\sigma_0-\sigma)L\mathrm{d}x$，这也就是体系所做的功。其中 σ_0 为

纯水的表面张力，σ 为加入不溶物后的表面张力，因此

$$\Pi L\mathrm{d}x = (\sigma_0 - \sigma) L\mathrm{d}x$$

$$\Pi = (\sigma_0 - \sigma) \tag{2-90}$$

式中，Π 可以理解为对浮片产生的二维压力，称为表面压。表面压的数值等于纯水表面张力与膜表面张力的差值。因为 $\sigma_0 > \sigma$，所以浮片被推向纯水一边。

表面压可以通过对水和不溶物薄膜溶液表面张力的测定来计算得到，但测定方法要适应不溶物薄膜的表面。目前最常用的方法是膜天平法，所使用的装置称 Langmuir 膜天平，如图 2-30 所示。它是以这一领域的开拓者 Langmuir(1932 年诺贝尔奖获得者)命名的。

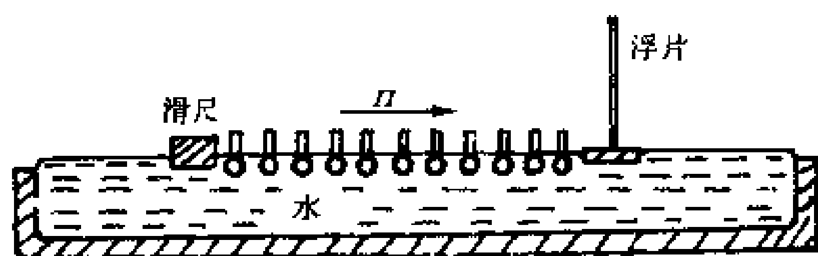


图 2-30 Langmuir 膜天平原理

此装置的基座是一个浅盘或浅槽，它是用某种惰性材料(即憎水物质)制成。在这一浅盘中装满水至边缘，首先用滑尺(要求憎水)将水面刮干净，以除去不溶性杂质。通常将研究的物质溶于易挥发的有机溶剂(如苯或石油醚)，配成体积浓度约 0.1% 的稀溶液。用微量吸管加一定量的该溶液于水面，溶剂迅速挥发，溶质分子在水面上形成一薄膜。将滑尺沿槽边移动，改变膜的面积，膜将浮片推向后边。利用联接在浮片上的扭力丝，将浮片又扭回到原来位置。此扭力丝事先已经过校正，因此从扭转角度可以算出膜对浮片所施加的力，这个力除以浮片长度就可以直接求得表面压。现代精密仪器可测到 $0.01\mathrm{mN\cdot cm^{-1}}$。通过溶液的浓度及其用量，可以算出膜中所含的分子数，每个分子所占的面积 a 以及分子长度。总之，改变不同的滑尺位置，分子所占面积也随之改变，

同时通过扭力天秤测得不同的表面压，这样重复多次，就可以求得膜的表面压与每个分子所占面积的关系，这些数据是研究膜性质的最基本数据。

（二）表面膜电势（V_S）

在不溶性单分子膜中，成膜物质是将其极性的亲水基团伸人水相，而把非极性的亲油基指向气相一方。因为在任何相界面上都存在界面电势差，所以成膜前后液体表面的电势差必然有所差异。将纯净水面一空气间的电势差与此水面上铺展的单分子膜—空气间的电势差的差值称为表面电势 V_S。

这里介绍用空气电极法测定表面膜电势。其实验装置如图 2-31 所示。空气电极是在一根惰性金属丝尖端，涂上一层放射性物质（如钋 P_0）。如图，该电极放置在位于水面上约 1mm 处。由于放射性物质的作用，空气被离子化、使得电极与水面间能够微弱导电。实验所采用的参比电极是 Ag/AgCl 电极，它与电位计相连。测定时，由于水面与空气间有电势差产生，体系将有电流流过。调节电位计使回路中的电流为零，此时电位计的读数则是水面一空气间的电势差 V_w。同样方法，可以测得单分子膜一空气间的电势差 V_f，表面膜电势 V_S 等于二者之差，即

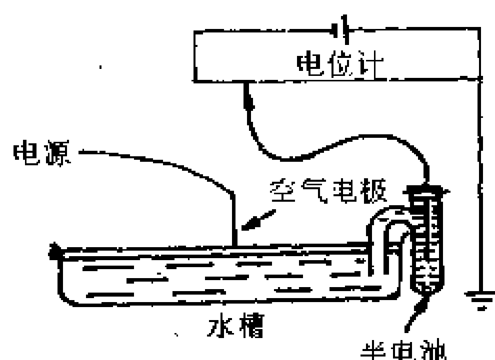


图 2-31　表面膜电势测定装置

$$V_S = V_w - V_f \tag{2-91}$$

改变膜的面积 A，重复上述实验，可以得到 V_S 与 a 之间的关系曲线如图 2-32。膜面积的大小直接影响成膜分子在空间的取向，因此表面膜电势应与成膜分子的空间取向存在一定的定量关系。图 2-33 是将表面膜势视为 Helmholtze 平板电容器的模型，其中成膜分子具有永久偶极矩 μ。极间电势差即为表面膜电势，它可近似

写为

$$V_S = nu\cos\theta/\varepsilon \quad (2\text{-}92)$$

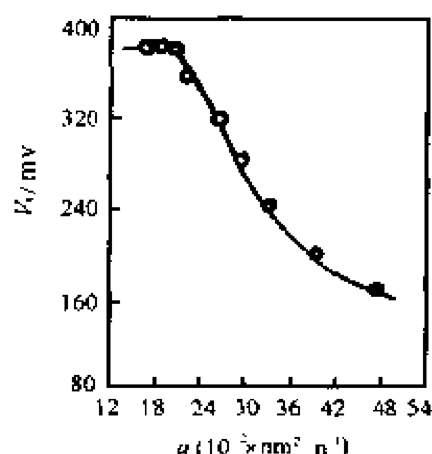


图2-32 十四烷酸单分子膜的表面电势

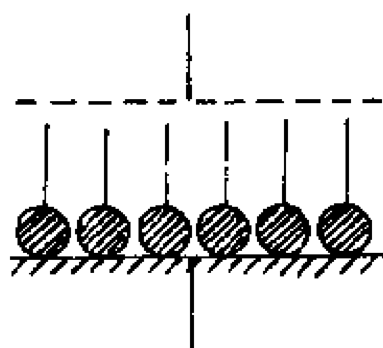


图2-33 膜电势形成示意图

式中 θ 为偶极分子的实际方向与表面垂直方向的夹角；n 是单位面积上成膜物质的分子数；ε 为膜的介电常数，可近似看作 1。将有关数据代入式(2-92)，可以推测成膜分子在表面上的排列情况，空间取向及表面膜的均匀程度。

(三)表面粘度(η_S)

表面粘度 η_S 代表了单分子膜在水面上的流动性质，它是一个相对值，即

$$\eta_S = \eta_f/\eta_W \quad (2\text{-}93)$$

其中 η_f、η_W 分别为有膜和无膜时的粘度。通过表面粘度的测定可以了解表面膜的物理状态。有两种测定表面粘度的方法。一种是表面细缝流出法，见图 2-34，它是将 Langmuir 槽分成两部分，一边是纯水表面，另一边是不溶

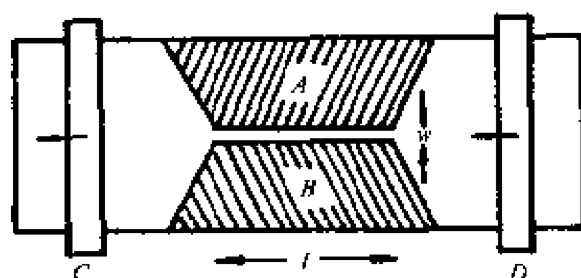


图2-34 细缝流出法测表面粘度

膜，中间留一狭缝（缝宽为 w），这相当于一支二维毛细管，在固定表面压力下，使膜自一边通过狭缝挤到纯水表面的一边去，液体的粘度 η 与流速 v 之间有如下关系

$$v=\frac{x^{3}\Pi}{12\eta l} \tag{2-94}$$

式中，x 为缝间距离；l 是缝的长度。

另一种方法是衰减摆动法。它是将铂金盘（或圆环）用绳吊在水面上，使其偏转后摆动，如图 2-35 所示。测定液面对摆动的阻止速度，衰减幅度的大小由膜存在与否及膜的性质所决定。

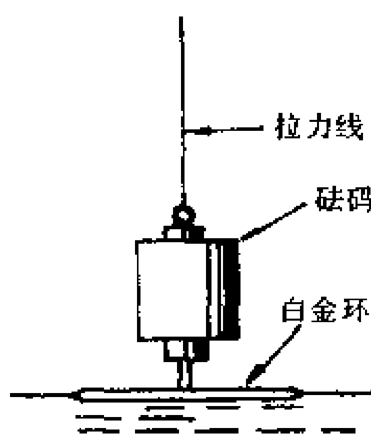


图 2-35 衰减摆动法示意图

三、不溶性单分子膜的存在状态

不溶性单分子膜可视为二维平面中的物质。此时，根据表面压的不同，它可以形成不同的聚集状态，这一点与在三维空间中物质的聚集状态随压力而变相类似。不同的聚集状态取决于膜分子间横向粘附力的大小。另外，还与单分子膜下面的溶液，即基质的 pH、温度等因素有关。当其他因素给定后，根据表面压 Π 与膜面积 A 曲线的不同变化规律，将表面膜分为以下几种状态。图 2-36 为包含各种状态的 $\Pi-a$ 等温线。图 2-37 为各种不同聚集状态模型示意图。下面分别讨论这几种状态。

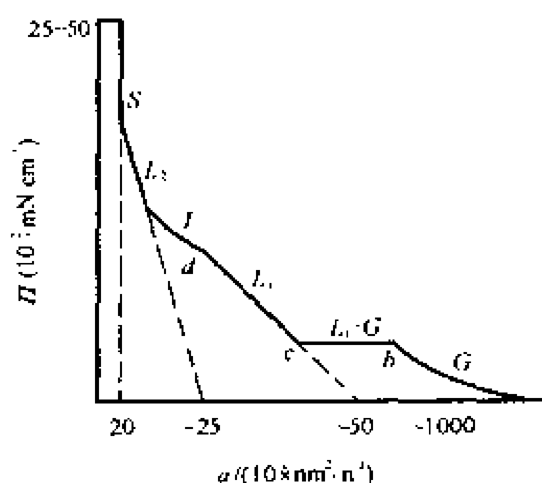


图 2-36 包含各种不溶性单分子膜的 $\Pi-a$ 等温线

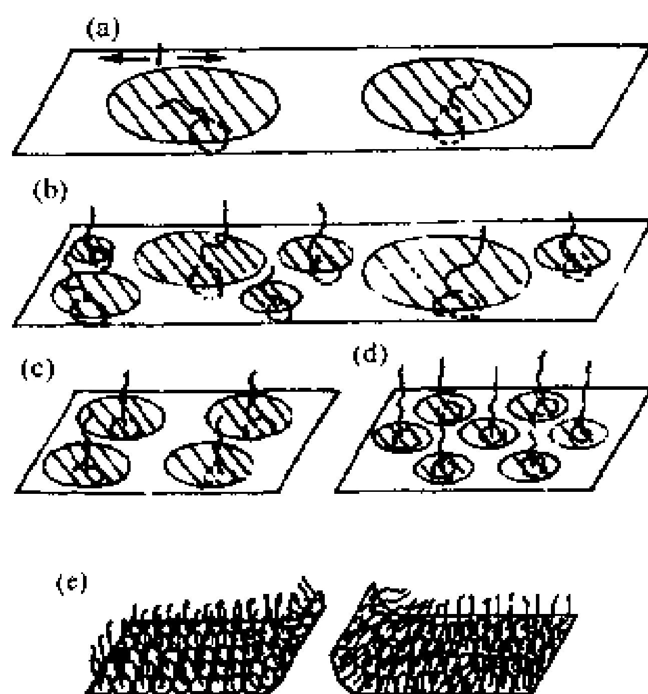


图2-37 不溶性单分子膜中每个分子的有效面积示意图[4]

阴影代表有效面积;(a)气态膜;(b)液态扩张膜;(c)凝聚态膜;(d)固态膜;(e)膜的崩溃

(一)气态膜(G膜)

若每个成膜分子所占的面积远远大于分子本身的横截面积,表面压又很小,以至分子本身所占的面积和相互之间的凝聚力均可忽略不计时,将这种膜称之为理想气态膜,见图 3-36 中线段 ab。其状态方程见式(2-95),它与理想气体状态方程相类似

$$\Pi a = kT$$

或

$$\Pi A = RT \tag{2-95}$$

式中,a、A 分别为每个成膜分子和1摩尔成膜物质所占面积;k 为 Boltzmann 常数。由此可以得出

$$\Gamma = \frac{1}{a \cdot N_o} = \frac{1}{A} \tag{2-96}$$

式中，Γ 为 $1m^2$ 溶液表面吸附溶质的物质的量(单位：$mol \cdot m^{-2}$)。图 2-38 绘制十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)在水面上的 $\Pi - A$ 曲线，与三维空间的 $p - V$ 图相比较，类似于理想气体的性质，因此，可以使用式(2-95)。

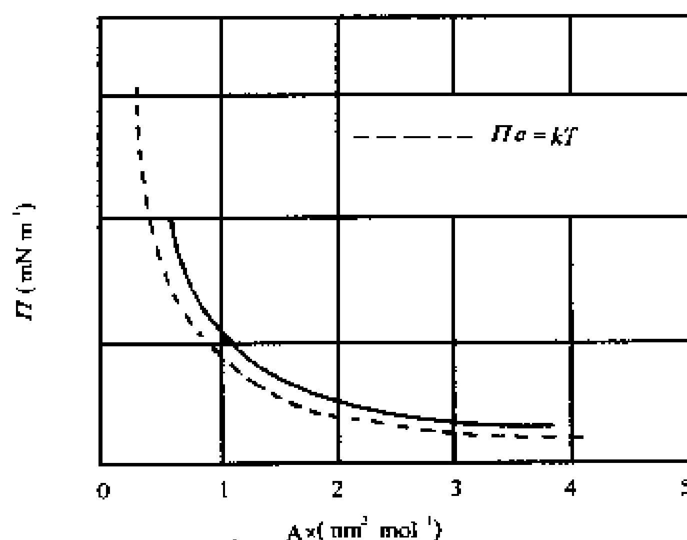


图 2-38　20℃时 CTAB 在水面上的 $\Pi - A$ 曲线

若将气态膜进一步压缩，其 $\Pi - a$ 曲线如图 2-36 中的 $L_1 - G$ 区域。分子所占面积处于该区间时，Π 保持不变。当面积减少到小于 c 点时，Π 又开始上升。这种性质与三维空间的液体蒸气压力图相似，所以可以将 $L_1 - G$ 区域的 Π 视为膜的饱和蒸气压。可以通过表面电势的测定来证明这种两相平衡状态的存在：当空气电极在这种表面上移动时，ΔV_S 的变化很大，这说明了此时膜的不均匀性。

在 c 点时如果进一步压缩，不溶性膜可以是液态的(如图 2-36)，也可以是固态的，这取决于成膜物质本身的性质。

对于非理想气态膜，则可应用下式

$$\Pi(a - a_o) = xkT \tag{2-97}$$

式中，a_o 为分子截面积的校正因子；x 为分子间侧向引力常数。

(二)液态膨胀膜(L_1 膜)

L_1 膜通常可以从带有较弱极性的长链化合物,如酸、醇、胺等在水面上的铺展得到。例如油酸在水面上的铺展所形成的膜就是一个典型的例子。对于 L_1 膜的压缩过程可以用图 2-36 中的 $\Pi-a$ 曲线加以说明,从 b 点到 c 点为气-液态共存的两相平衡区,c 点之后完全为液体膨胀膜。从 c 点到 d 点是液态膨胀膜的逐步压缩过程。

L_1 膜的特点是比气体难压缩,但又比液体易于压缩,Langmuir 认为产生这种现象的原因是由于 L_1 膜是一种极薄的双重膜(1.5~2.0nm),其上层与空气接触的碳氢链可作为液相,碳氢链之间有引力,起初碳氢链躺在水面上,随着 Π 的增加碳氢链才逐渐定向地垂直子基底。下层为单分子层的极性基团,它仍保留气态膜的性质,可以用非理想气态膜状态方程表示

$$\Pi_p(a-a_o)=kT \tag{2-98}$$

式中,Π_p 为极性基团对 Π 的贡献;a_o 为极性基本身所占的面积。若令碳氢链之间的引力为 Π_o。它与 Π_p 的方向相反。实验测得的表面压 Π 恰为它们之和,即

$$\Pi=\Pi_p+\Pi_o$$

因此

$$(\Pi-\Pi_o)(a-a_o)=kT \tag{2-99}$$

此式为液态膨胀膜的状态方程式。此处因 Π_o 的方向与 Π 相反,所以规定其值为负值。

(三)液态凝聚膜(L_2 膜)

将 L_1 膜压缩并经过一个过渡膜 I 后,可得液态凝聚膜 L_2。由图 2-36 可以看出,L_2 膜的 $\Pi-a$ 曲线近似为一较陡的直线,它的压缩系数比 L_1 和 I 小得多,却高于后面的固态膜。其状态方程可由下式表示

$$\Pi=B-Ca \tag{2-100}$$

式中，B、C 均为常数。

L_2 膜压缩性虽已很低，但还具有一定的流动性，这是由于成膜分子虽然排列得较紧密（平均每个分子所占的横载面积比分子烃链真实的横截面积约大 20%），但其间还带有一些水分子。这也是称其为液态凝聚膜的原因。

（四）固态膜（S膜）

固态膜可通过 L_2 膜继续压缩得到（如图 2-36），另外室温下的棕榈酸、硬脂酸等高级直链脂肪酸就能形成 S 膜（如图 2-39）。从 S 膜 $\Pi-a$ 曲线的形状可以确定其状态方程的形式与 L_2 膜相同，若 Π 外延至零处，可确定每个成膜分子平均占有的面积。

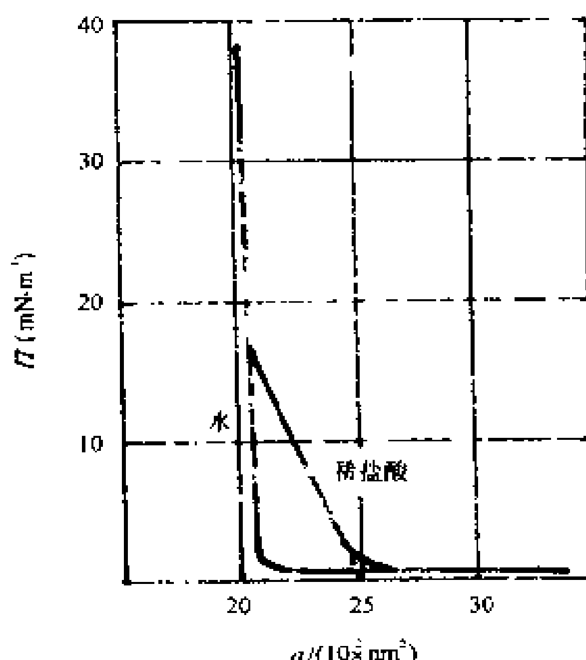


图 2-39 硬脂酸在水面上和在稀盐酸液面上的状态

从图 2-39 硬脂酸在水面上铺展的 $\Pi-a$ 线可知，当膜面积大于 0.205nm^2n^{-1} 时，表面压则迅速上升，对于直链的同系物，无论碳氢链多长，都有相同的结果，由此可以解释为硬脂酸分子是直立于水面上。而通过 X 射线测得硬脂酸分子在通常温度下的截距面积为0.185nm^2n^{-1}，造成这一差别的原因可能是处于水面上的分子不像固体那么紧密排列，或并非绝对直立于水面。

成膜物质究竟形成哪种类型的膜，这在很大程度上取决于分子的构型。较长的链和较低的温度有利于形成 S 膜和 L_2 膜，而较短的链和较高的温度则有利于形成 L_1 膜或 G 膜。如十四酸、十六酸在高温时，可得 L_1 膜或 I 膜，在低温时则不出现这两种膜。对

于碳数少的十二酸，在常温下就不能压缩成凝聚态膜。

四、不溶性单分子膜的应用

对于不溶性单分子膜研究的日趋深入和广泛，是由于它所涉及的领域包括化学、物理、生物学和材料科学。由此正在产生一些新兴的边缘学科，如膜模拟化学。不溶性单分子膜作为细胞膜研究的模型体系，已经给生物学界带来了深远的影响。利用不溶性单分子膜可以对一些固体材料进行表面修饰，改善或增加固体材料的应用性能。而将它作为水蒸发的阻止剂，则是不溶性单分子膜最直接的一个应用。这里仅举几个例子说明它的应用。

(一)成膜过程的能量计算

Gershfeld[13]根据膜的形成过程，给出了单分子层热力学性质的表达式，由此可以研究各种单分子膜形成过程中的能量变化。

设每摩尔单分子层物质，铺展成膜的表面过剩浓度为 Γ，其表面过剩自由能(F^S)，表面过剩熵(S^S)和表面过剩内能(U^S)的变化可用下式表述

$$-(F^S - F^b) = \Pi_e A_e \tag{2-101}$$

$$(S_e^S - S^b) = A_e(\mathrm{d}\Pi_e/\mathrm{d}t) \tag{2-102}$$

$$-(U^S - U^b) = A_e(\Pi_e - T(\mathrm{d}\Pi_e/\mathrm{d}t)) \tag{2-103}$$

式中，上标 s 和 b 分别指表面和体相；下标 e 指有过量单分子层物质时铺展的膜；Π_e 为实验条件下，单分子层和基底相平衡时的表面压，$\Gamma = 1/A$，A 是每摩尔单分子层占据的面积，A_e 为膜面积。式(2-101)～式(2-103)可以用来估算所形成单分子层的热力学性质。

若假定膜是理想的(即为单分子的、不挥发的)，Gershfeld 认为单分子可以作为一维的局部封闭体系来处理，在这种情况下式(2-104)～式(2-106)描述膜压缩的 Helmholtz 自由能(ΔFc)、膜压缩能(ΔUc)和膜压缩熵(ΔSc)

$$\Delta F_c = (F^S - F_i^S) = -\int_{A_1}^{A} \Pi dA \tag{2-104}$$

$$-\Delta S_o = (S^S - S_i^S) = \left(\frac{\delta \Delta f_c}{\delta T}\right)_A \tag{2-105}$$

$$\Delta U_C = \Delta F_C + T\Delta SU_C \tag{2-106}$$

下标 i 表示参考态，即 $\Pi A = RT$ 理想气态膜状态；下标 c 代表在理想气态膜作为参考态情况下的膜压缩。

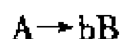
这里应当说明的是，对单分子层的任何热力学处理都必须考虑导致形成不同状态的所有过程。因此，不仅要注意单分子层的形成和在单分子层范围内的相变，而且还要注意成膜物质同膜上面蒸汽相的升华和蒸发以及向基底相的溶解。

（二）膜反应动力学

研究单分子膜中的反应是很有意义的。不仅可以研究许多一般类型的化学反应（当然只限于其中一种物质形成单分子膜的），而且还可以研究改变膜压力以控制空间取向的特殊效应。再者，特别有意义的是许多在膜中反应的过程与生物体系有相似之处。在此基础上，还可以研究一些领域，如快速反应和松弛过程。

对于膜反应动力学的研究，由于其反应物含量极微，所以除了本章所介绍的膜天平、膜电势等方法外，还必须用特殊的方法进行监测，如红外光谱，放射性原子示踪等。

若某反应



$$A \rightarrow bB$$

是一级反应，1 摩尔 A 生成 b 摩尔 B。假设体系的某种性质 p 具有加和性，p 与 A、B 关系为

$$p = n_A p_A + n_B p_B \tag{2-107}$$

式中，n_A 和 n_B 分别为 A、B 的摩尔数，p_A 和 p_B 分别为 1 摩尔纯 A、B 的数值。若开始时 A 的量是 n_A^o 摩尔，则

$$p = (p_A - bp_B)n_A + bp_B n_A^o$$

反应完成以后，用 p^{∞} 代替 p，在反应没有进行时的性质 $p^0 = p_A n_A^o$，那么 $p^{\infty} = b n_A^o p_B$。

于是可得

$$n_A / n_A^o = (p - p^{\infty}) / (p^0 - p^{\infty}) \qquad (2\text{-}108)$$

有以下几种情况：

1. 在一定表面压下，某化学反应的产物 B 是可溶性的，所以在反应完成后表面膜面积 $A^{\infty} = 0$，从式(2-108)得

$$n_A / n_A^o = A / A^o$$

式中，A^0 为起始反应时 A 物所占的面积；A 为反应中 A 物所占面积，因为是一级反应，利用一级反应公式得

$$n_A = n_A^o \exp(-kt)$$

所以

$$A = A^o \exp(-kt) \qquad (2\text{-}109)$$

式中，t 为反应时间。

2. 化学反应在一定表面压下进行，产物 B 留在表面膜内，所占面积具有加和性，但反应物与产物之间作用可予以忽略。从式(2-108)得

$$n_A / n_A^o = (A - A^{\infty}) / (A^o - A^{\infty})$$

按一级反应公式得

$$(A - A^{\infty}) = (A^o - A^{\infty}) \exp(-kt) \qquad (2\text{-}110)$$

3. 在反应过程中，总的面积不变，表面压具有加和性，并随时间而变。按前法处理，同样得

$$(\Pi - \Pi^{\infty}) = (\Pi^o - \Pi^{\infty}) \exp(-kt) \qquad (2\text{-}111)$$

Π^{∞} 和 Π^o 分别为反应结束后和反应开始前的表面压，在时间 t 的表面压力为 Π。式(2-111)仅适用于理想气态膜。

4. 通过表面膜电位也能研究膜反应。如果是一级反应，反应物和产物的表面膜电位也有加和性，并要求每种物质分子的定向作用和有效偶极矩是相同的，可以得到下列方程式

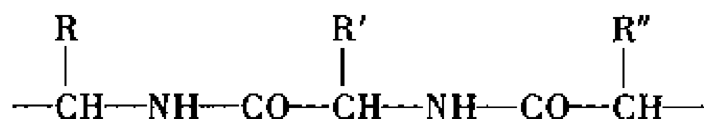
$$(A\Delta V - A^{\infty}\Delta V^{\infty}) = (A^{0}\Delta V^{0} - A^{\infty}\Delta V^{\infty})\exp(-kt) \tag{2-112}$$

式中,ΔV 为表面膜电势。

膜反应动力学是研究膜反应机理的重要途径,如对脂在水面上的水解过程是研究比较透彻的。当氢氧化钠溶液比较浓时,r-硬脂酸内酯在溶液表面上形成的膜,它的水解反应应服从式(2-112),这是因为膜反应的产物 r-羟基硬脂酸钠具有反向偶极矩,它的表面电势接近于零。此反应属于假一级反应,反应速度常数 k 与氢氧化钠浓度成正比,反应活化能为 $52.25\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,在溶液中脂的水解反应活化能为 $46.8\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,两者很接近。可是当压缩膜时,反应速度减小,同时出现羟基被挤出表面。

(三)蛋白质膜分子量的测定

人们常常利用表面膜的性质来研究高聚物,尤其是蛋白质,它由下列结构组成



一个大分子大约含有几千个这样的结构单元,因为它有 -NH- 和 -CO- 亲水基团,又有 -R 憎水基团,所以在水面上以不溶性薄膜存在。在浓度很低的情况下($1\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}$),它是躺在水面上的气态膜。如果压缩后,-R 基团伸出水面,相互间呈束状排列。再进一步压缩,就出现凝胶状结构。最后凝结成线型或球型蛋白质,这就是变性的蛋白质。

还可以利用表面膜性质来求蛋白质的分子摩尔质量。稀溶液的蛋白质是气态膜,可以表示如下

$$\Pi A = nRT \tag{2-113}$$

式中,n 个摩尔物质所占面积为 A;Π 是表面压。式(2-113)也可表示为

$$\pi A = (W/M)RT \tag{2-114}$$

式中,M 是分子摩尔质量;W 是加在水面上蛋白质的重量;R 为摩

尔气体常数。令 c 表示每单位面积上的重量，即 $c = W/A$，那么

$$M = RT/[\Pi(A/W)] = RT/[\Pi/c] \qquad (2\text{-}115)$$

在一定温度下，将 Π/c 对 p 作图，由于蛋白质膜是非理想的二维气体，Π/c 不是常数，但可以推到 $\Pi \to 0$，截距为 RT/M，求得分子摩尔质量 M。

例如：18℃时，对在水面上的胰岛素测得结果是

$\Pi \times 10^3/10^{-2}\mathrm{mN \cdot cm^{-1}}$	5	10	15	20	28	50	62	80
$c/\mathrm{mg \cdot m^{-2}}$	0.07	0.13	0.16	0.20	0.23	0.30	0.31	0.34

根据表中数据绘图，得图 2-40，

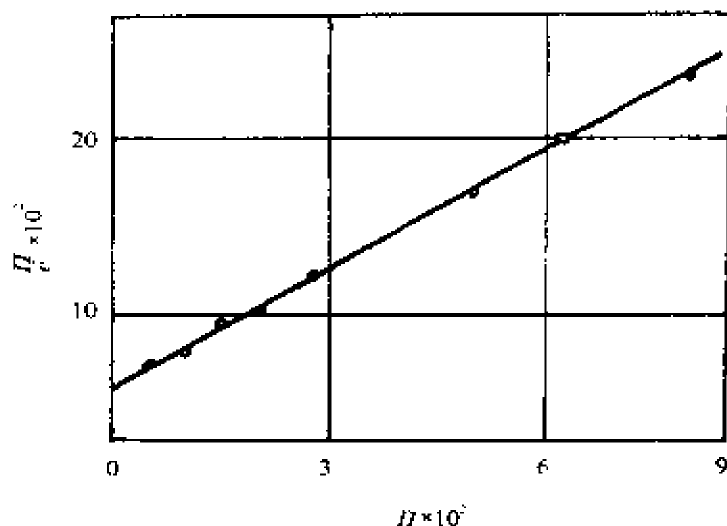


图 2-40　胰岛素在水面上的表面压与表面浓度的关系

截距为

$$\Pi/C = 5.8 \times \mathrm{N \cdot cm \cdot g^{-1}}$$

$$M = 8.314 \times 291/(5.8 \times 10^{-2}) = 42\,000(\mathrm{g/mol})$$

用 X 射线法测得胰岛素分子量为 6000 左右，这是由于胰岛素在水面上产生了缔合的缘故。用表面压法测定分子摩尔质量的优点是迅速而简单，每次用量约 20mg；缺点是分子摩尔质量大于 2.5

$\times 10^4$ 以上时不够精确。

(四)降低水份蒸发速度

有人计算过每年从水库蒸发而损失掉的水分数量是相当可观的。如能防止或降低水的蒸发,无疑对水资源的保护和干旱地区农作物的生长都将是有益的。如将十六醇溶于石油醚或混于滑石粉中,使其在水而上铺展,并形成不溶性单分子薄膜,可以大幅度降低水的蒸发速度,与此同时还能提高水温,这对作物的生长也是有益的。这里的成膜物质应选择分子量大小适中,具有较高的表面粘度,并能形成具有一定流动性的凝聚相,以防止大自然的侵蚀。

第三章　表面活性物质

表面活性物质是一类具有多种用途的化合物。由于它们独特的物理化学性能，使得表面活性剂在化学、化工等各个领域中的应用与日俱增。目前，表面活性物质在微电子学、电子印刷、磁盘技术以及生物化学等一些高新技术领域中也得到了广泛的应用。本章根据表面活性剂自身的结构特点，利用物理化学的方法，讨论了它们在凝聚相表面(或界面)上，以及在溶液体相中的各种特殊存在状态和性质。在实际应用中为了改善产品的最终性质，更多使用的是混合型表面活性剂，所以本章引入了表面活性物质之间协合作用的理论与实践。

第一节　Gibbs 吸附定理

Gibbs 吸附定理是讨论表面活性剂在界面上吸附的理论基础，Gibbs 吸附等温式的推导过程及其结果对表面活性剂能够显著降低水表面张力的特性，给出了一个清晰的模型和定量的解释。

设封闭体系中，存在一个互不相溶液体间的界面或某液体的表面。α 相和 β 相分别代表表面(或界面)两边的体相，则溶质(溶剂也同样)的总量为：$n_{\alpha i} + n_{\beta i} = n_i$，其中 $n_{\alpha i}$，$n_{\beta i}$，分别为 α 相和 β 相中溶质 i 的摩尔数。

若设 α(或 β)相内部一直到两相交界处浓度都是一致的，则计算 n_α(或 n_β)时只要以 α(或 β)相的体积乘其摩尔浓度即可。但实际上在两相交界处，有一薄层(厚度不超过几个分子)，其浓度与体相内的不同，因此上面的算法就不正确了。将这部分与体相浓

度不同的表面层叫做表(界)面相,以 σ 代表。在 σ 相中画一个面,如图 3-1 中的 SS',设在此面以上(或以下)的浓度是一致的,而且就是体相的浓度。以 n_i^{α} 和 n_i^{β} 分别代表根据这个假设所算出的 α 相和 β 相的溶质量,其差值是

$$n_i^S = n_i - (n_i^{\alpha} + n_i^{\beta}) \qquad (3\text{-}1)$$

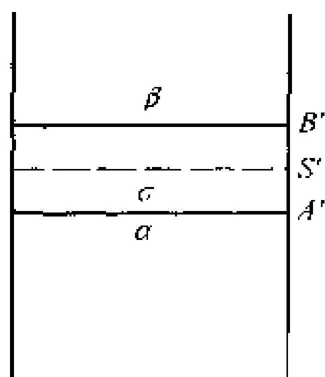


图 3-1 表(界)面相

式中,n_i^s 为 s 相中溶质的过剩量。以 s 相的面积 A 除以 n_i^s,即得

$$\Gamma_i = \frac{n_i^S}{A}$$

式中,Γ_i 为单位面积(即 SS' 界面的面积)上组分 i 的表面过剩量,也称为表面过剩浓度或吸附量。关于这一物理量应注意的是:(1) Γ_i 是一个过剩量;(2) Γ_i 的单位与普通浓度的单位不同,为 $\mathrm{mol \cdot m^{-2}}$;(3) Γ_i 可以是正值也可以是负值。

对于上述体系的全部热力学能量可由下式给出

$$U = U^{\alpha} + U^{\beta} + U^S \qquad (3\text{-}2)$$

式中,U^S 为一过剩量,称为表面过剩能或简称表面能(参看第二章第一节),表面能对应的热力学表达式为

$$U^S = TS^S - PV^S + \sigma A + \sum \mu_i \mathrm{d} n_i^S \qquad (3\text{-}3)$$

式中,S^S 为表面熵。

将式(3-3)微分可得

$$\mathrm{d}U^S = T\mathrm{d}S^S + S^S\mathrm{d}T - P\mathrm{d}V^S - V^S\mathrm{d}p + \sigma\mathrm{d}A + A\mathrm{d}\sigma + \sum \mu_i \mathrm{d}n_i^S + \sum n_i^S \mathrm{d}\mu_i \qquad (3\text{-}4)$$

根据热力学基本定律,得可逆变化时表面能的微小变化

$$\mathrm{d}U^S = T\mathrm{d}S^S - P\mathrm{d}V^S + \sigma\mathrm{d}A + \sum \mu_i \mathrm{d}n_i^S \qquad (3\text{-}5)$$

式(3-4)减去式(3-5)得

$$S^S\mathrm{d}T - V^S\mathrm{d}p + A\mathrm{d}\sigma + \sum n_i^S \mathrm{d}\mu_i = 0$$

在恒温恒压条件下有

$$d\sigma = -\sum \frac{n_i^S}{A} d\mu_i = -\sum \Gamma_i d\mu_i \tag{3-6a}$$

对于一个简单的二组分溶液(即包含一个溶剂和一个溶质),式(3-6a)就转化成

$$d\sigma = -\Gamma_A d\mu_A - \Gamma_B d\mu_B \tag{3-6 b}$$

根据定义,表面过剩浓度与所选择的分界表面有关。但对一个双组分溶液来说,这样一个界面位置最好选择在溶剂的表面过剩浓度(Γ_A)假设为零的地方,并称其为 Gibbs 面,如图 3-2 所示。

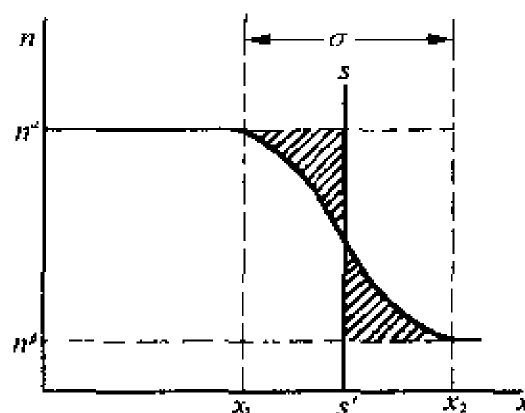


图 3-2 $\alpha-\beta$ 相体系中单位体积内分子数随界面距离的变化

当容器为单位截面积时,溶质的表面过剩浓度为 Γ_B。这样上述表达式就可以简化为

$$d\sigma = -\Gamma_B d\mu_B$$

溶质化学势与其活度之间的关系式可写为

$$\mu_B = \mu_B^0 + RT\ln a_B$$

于是

$$d\mu_B = RTd\ln a_B$$

故

$$\Gamma_B = -\frac{1}{RT}\left(\frac{\partial\sigma}{\partial\ln a_B}\right)_T = -\frac{a_B}{RT}\left(\frac{\partial\sigma}{\partial a_B}\right)_T \tag{3-7}$$

当溶液浓度低于 $10^{-2}mol\cdot dm^{-3}$时,式 3-7 中的活度可用浓度 c 代替,即

$$\Gamma_B = -\frac{c_B}{RT}\left(\frac{\partial\sigma}{\partial C_B}\right)_T \tag{3-8}$$

上述式(3-7)、(3-8)均称为 Gibbs 公式。

由于在推导过程中,既没有限定界面和溶质,也没有规定吸附

层的厚度，所以 Gibbs 公式也可以用在气-固或液-固界面，并适用于任何溶质，或任意第二组分；而且不管是单分子层吸附，或是多分子层吸附都可以适用。

通常可以从实验测得表面张力和浓度的关系曲线（见图 3-3），求出一定浓度值下的（$d\sigma/dc$）值，并由此计算 Γ 值。如上所述，Γ 是指表面过剩量，但是对表面活性剂来说，当浓度很稀时，表面过剩量与内部浓度相比，Γ 值要大的多，因此，吸附量可以近似地看作是表面浓度。

Gibbs 公式的物理意义是：倘若溶质能够使溶液的表面张力降低，即（$d\sigma/dc$）< 0，则 $\Gamma_B > 0$，表示表面相的浓度大于溶液体相的浓度，所以该溶质在溶液的表面相中被正吸附。如果溶质能使溶液的表面张力增加，即（$d\sigma/dc$）> 0，则 $\Gamma_B < 0$，表示被负吸附，即表面相浓度低于溶液体相的浓度。图 3-3 表明，表面活性剂物质的 Γ 是正值（其虚线部分，将在本章第三节中说明），而无机盐类的 Γ_B 为负值，这是溶液表面吸附与固体表面吸附不同之处。

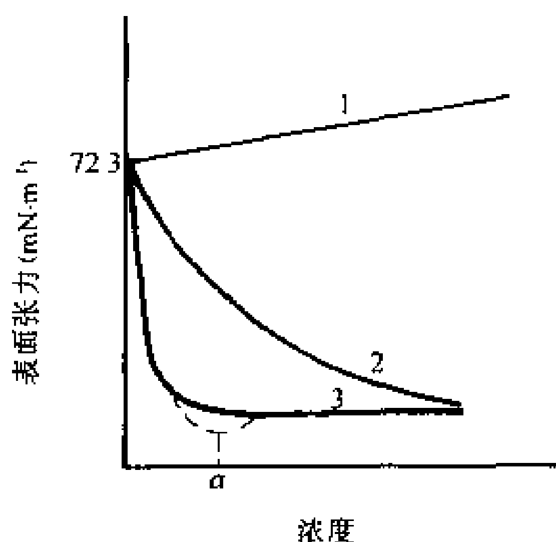


图 3-3　不同溶质的水溶液与表面张力的关系

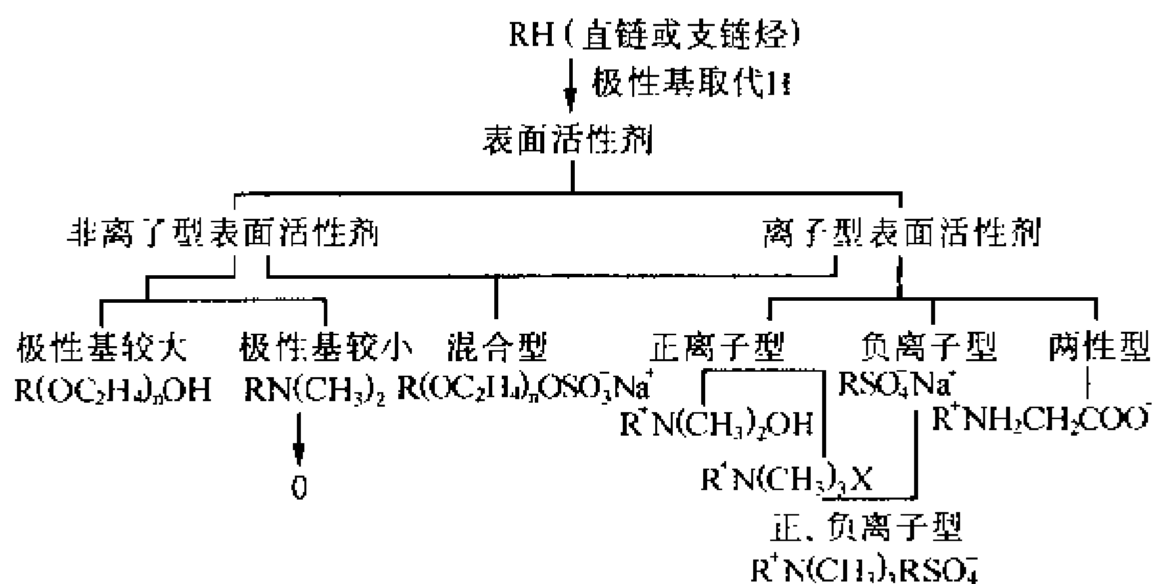
第二节　表面活性剂的结构、性能及分类

一、结构与分类

在实际应用中，表面活性剂的种类繁多，可以从它们化学结构上的特点予以分类。表面活性剂分子可以看作是在一碳氢化合物（烃）分子上加一个（或一个以上）极性取代基而构成的。此极性取

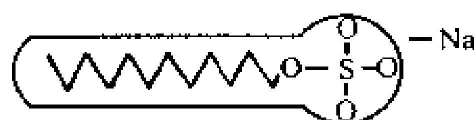
代基可以是离子，也可以是不电离的基团，由此即可分出离子表面活性剂和非离子表面活性剂，详见下表。

表 3-1 表面活性剂的分类[14]



特殊表面活性剂有氟表面活性剂、硅表面活性剂、冠醚类大环化合物表面活性剂等。

从上述表面活性剂的分类可以看出，不论是哪种类型，表面活性剂分子一般总是由非极性、亲油的碳氢链部分和极性、亲水基部分共同构成。而且两部分分别处于表面活性剂的两端，形成不对称的结构。因此，表面活性剂分子是既亲油又亲水的两亲分子。图 3-4 即为典型的离子型和非离子型表面活性剂两亲分子的示意。两种表面活性剂的亲油基皆为十二烷基，而亲水基



(a) $C_{12}H_{25}SO_4Na$



(b) $C_{12}H_{25}(OC_2H_4)_6OH$

图 3-4 两亲分子示意图

则不同，一个为 $-SO_4$，一个为 $-(OC_2H_4)_6OH$，这样的结构使得分子具有一部分可溶于水而另一部分易自水中逃离的双重性质。因此，这种分子就会在水溶液体系中(包括表面或界面)相对于水介质采取独特的定向排列，并形成一定的组织结构，从而表现出两种重要的基本性质：在溶液表面的吸附与溶液内部胶团的形成(见图 3-5)。在第三章第二节中证论。

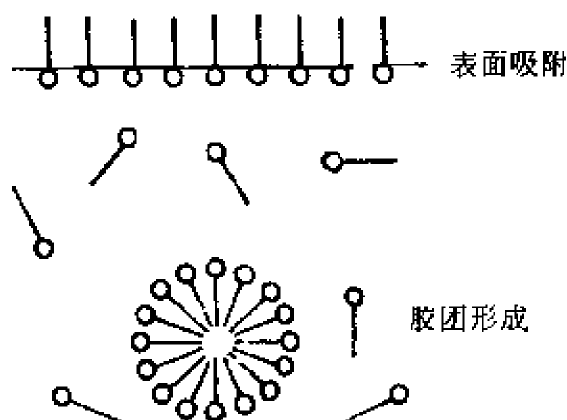


图 3-5　表面活性剂溶液的表面吸附与胶团形成
o：极性基；一：碳氢链

对于表面活性剂溶液的上述两个基本性质产生的原因，人们曾作出过各种解释。其中比较容易被接受的是 Frank 等人[15]提出的“冰山结构”(icebery structure)。Frank 等人认为，作为溶剂的水，其分子本身通过氢键形成一定的结构。当水中溶解一定浓度的表面活性剂时，原有的一些氢键结构将重新排列，亲油基的碳氢链周围将有新的结构(不同于水中的结构)形成，称其为“冰山结构”。在这种体系中，非极性基团(如碳氢链)或分子之间存在着明显的吸引作用，这种作用远大于这些非极性基团或分子与水分子之间的 van der Waals 引力，所以当非极性基团或分子与水共存时，存在其自身的相互缔合而欲逃离水介质的热力学趋势，结果是非极性的碳氢链相互靠拢，并有缔合现象的发生，非极性基的这一疏水作用(Hydrophobic Interaction)将使“冰山结构”遭到破坏，使水结构减少；体系由原来的较有序变为较无序，该过程为一熵增加过程；而过程的焓变化不大。所以 Gibbs 自由焓变化为负值，即为一自发过程。其本质主要在于熵增加，所以又称为“熵驱动”过程。

某些生物高分子(如蛋白质)在水溶液中的分子构型变化也

与非极性基的疏水效应有关。图 3-6 给出生物高分子的非极性基团从基本上被水包围的状态转变为脱离水的状态；A 部分表示由于疏水效应形成的高分子疏水内核（相似于表面活性剂胶团内核），B 部分则为两个非极性基接近而形成“二聚体”的少数情况。

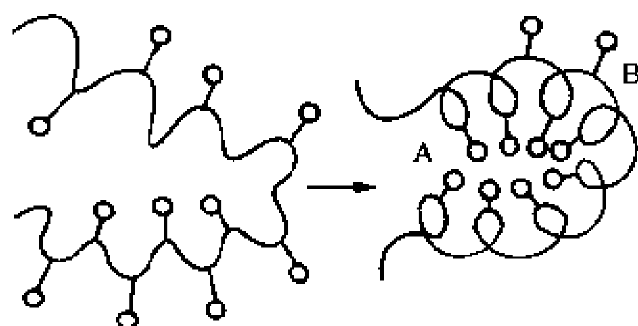


图 3-6 生物高分子的分子构型变化示意图
—：高分子基本骨架；o：骨架上的非极性基

二、表面活性剂的选择参数

如何在种类繁多、性能各异的表面活性剂中，选择一种比较合适的表面活性剂，是摆在使用者面前的一个实际问题。化学家们提出了各种有关表面活性剂的选择参数，如亲水亲油平衡值（HLB）值、相转换温度（PIT）以及临界胶束浓度（CMC）和 Krafft 点（KP）等（关于后两个量将在第三章第二节中讨论）。它们是与表面活性剂的结构和应用性能有直接关系的物理量，所以将它们的测定与计算结果作为选择合适表面活性剂的根据是理所当然的。

（一）HLB 值法

Griffin 首先提出了 HLB 值的概念。他认为，表面活性剂是由亲水基团和亲油基团所组成，而亲水性和亲油性的相对强弱又是影响活性剂性能的主要因素。例如，在 $C_{16}H_{33}OH$ 中，-OH 基团不足以对抗 $C_{16}H_{33}$-基团的亲油性，因此它不具有乳化性能，而 $C_{16}H_{33}OSO_3H$中的-OSO_3H 基团的亲水性，能够对抗其亲油性，并使两者恰好平衡。因而表现出有良好的乳化性能。所以每一种活性剂都有一个亲水基团的亲水能力，并与亲油基团的亲油能力具有一定的平衡关系，这种关系称为亲水亲油平衡（Hydrophile Lipophile

Balance)，即 HLB 值。

可以看出，HLB 值是一个相对值。早期为了确定 HLB 值，选择某一亲油性强的活性剂和一个亲水性强的活性剂作为标准，规定以一定的数值。例如，规定亲油性强的油酸的 HLB 的值为 1，而规定亲水性强的油酸钠的 HLB 值为 18。有了这两个标准值，就可以相对地定出每个活性剂的 HLB 值。根据 HLB 值，就可以大致地估计该活性剂适于作何用途。图 3-7 是当时给出 HLB 值及其性质之间的一般关系。

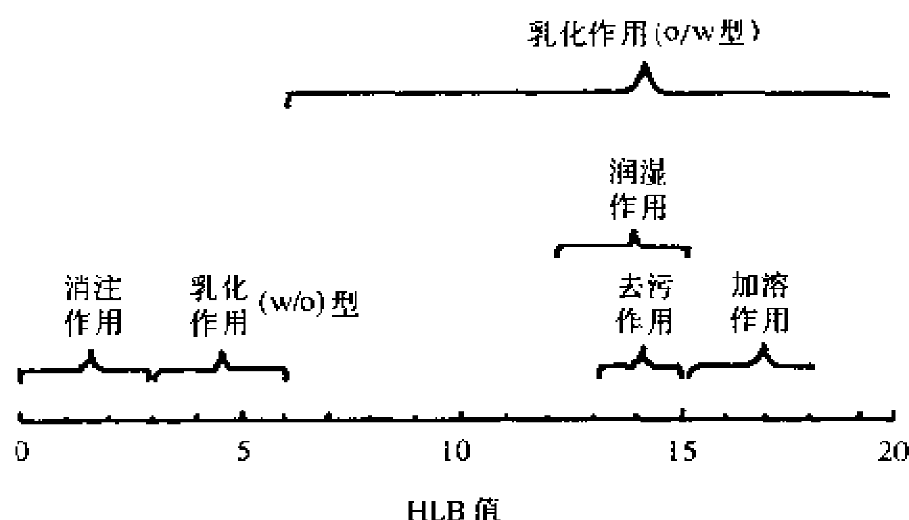


图 3-7　表面活性剂的 HLB 值与性质的对应关系

例如 OP~9(壬烷基酚聚氧乙烯醚)有 9 个环氧乙烷链节。其 HLB 为 12.8。从图 3-7 中知道，它具有润湿、洗涤和乳化的性能。采用一种溶度法可以简便的估计 HLB 值的近似范围。即在常温下把表面活性剂溶于水中，然后根据所产生的各种不同现象，来估计表面活性剂的 HLB 值，如表 3-2 所示。

这种方法虽有例外，但毕竟是一种快速的方法。

Davies 将 HLB 值作为结构因子的总和来处理，则表面活性剂的 HLB 值中包括组成它的每个结构基团对 HLB 的贡献。表 3-3 中给出了一些结构基团的 HLB 基数，将有关 HLB 基数代入下式，可求出表面活性剂的 HLB 值

表 3-2 表面活性剂的 HLB 值与在水中的溶解性

加入水后的性质	HLB 范围
不　分　散	1～4
分散性不好	3～6
激烈振荡后成乳色分散体	6～8
稳定乳色分散体	8～10
半透明到透明分散体	10～13
透明溶液	13 以上

$$HLB = \sum H - \sum L + 7 \qquad (3\text{-}9)$$

式中，ΣH 为活性剂中亲水基基数的总和；ΣL 为活性剂中亲油基基数总和。该方法适用于阴离子和非离子型表面活性剂。例如十二烷基硫酸钠的 HLB 值，查表 3-3 中数据，代入上式，计算得 HLB 值为 40，而十二烷基磺酸钠的 HLB 值为 12.3。

对于多元醇脂肪酸脂可用下式求算 HLB 值

$$HLB = 20(1 - S/A) \qquad (3\text{-}10)$$

表 3-3 亲水基团和亲油基团的基数

亲水基	H	亲油基	L
$-OSO_3Na$	38.7	$-CH$	0.475
$-COOk$	21.1	$-CH_2-$	0.475
$-COONa$	19.1	$-CH_3$	0.475
$-SO_3Na$	11	$=CH-$	0.475
$-COO(R)$	2.4	$-(CH_2-CH_2-CH_2-O-)$	0.15
$-COOH$	2.1		
$-OH$	1.9		

式中，S 为脂的皂化值；A 为用于酯中酸的酸值。例如单硬脂酸甘油脂的 $S=161$，$A=198$，因此 HLB = 3.8。对于那些皂化值不易得到的表面活性剂，可使用下式

$$\mathrm{HLB}=(E+P)/5 \tag{3-11}$$

式中，E 是氧乙烯链的质量百分数；P 是多元醇基团的质量百分数。当氧乙烯链是唯一的亲水基时，式(3-11)简化为

$$\mathrm{HLB}=E/5 \tag{3-12}$$

对于非离子表面活性剂的 HLB 值的计算通式为

$$\mathrm{HLB}=\frac{M_H}{M_H+M_L}\times 20 \tag{3-13}$$

式中，M_H、M_L 分别为表面活性剂分子中亲水基部分的式量和亲油基部分的式量。例如壬基酚聚氧乙烯醚－10（OP－10）的 M_H 和 M_L 分别为 457 和 203，由式(3-13)求得 HLB 为 13.9。

通常为了获得良好的乳化效果，常将两种或两种以上的乳化剂混合使用，混合乳化剂的 HLB 值具有一定的加和性，设两种乳化剂 A 和 B 混合使用，则

$$\mathrm{HLB}_{(\mathrm{mix})}=\mathrm{HLB}_{(\mathrm{A})}\times W_{\mathrm{A}}+\mathrm{HLB}_{(\mathrm{B})}\times W_{\mathrm{B}} \tag{3-14}$$

式中，$\mathrm{HLB}_{(\mathrm{mix})}$ 为混合乳化剂的 HLB 值；$\mathrm{HLB}_{(\mathrm{A})}$ 和 $\mathrm{HLB}_{(\mathrm{B})}$ 分别为 A 和 B 单独使用时的 HLB 值；W_{A}、W_{B} 分别为 A 和 B 的质量百分数。

若将表面活性剂的 HLB 值与其他表面性质或分子结构联系起来，可以产生各种测定 HLB 值的方法。例如气液色谱法，溶度积法，核磁共振法和介电常数法等。以气液色谱法为例，由于气液色谱分离一混合物的能力取决于基质对各组分的极性能力的大小，若选一标准混合物，根据基质的分离能力，就可以标定基质的极性大小。当选用表面活性剂作为基质时，它对某混合物的分离能力与其 HLB 值之间存在一定的线性关系。例如，在以表面活性剂涂布的载体柱中，注入等体积的极性和非极性的混合物（一般用乙醇和环己烷），作为基质的表面活性剂的极性可通过两组分在色谱柱上的保留时间比来表征，即

$$\rho = R_{极性}/R_{非极性} \tag{3-15}$$

式中，$R_{极性}$和$R_{非极性}$分别代表极性和非极性物质的保留时间；ρ称为保留时间比。HLB值与ρ之间的关系可用下式表达

$$\text{HLB} = A + B\lg\rho \tag{3-16 a}$$

或

$$\text{HLB} = A + B\rho \tag{3-16 b}$$

通常，可以根据标准误差的大小来确定表达式的形式[16]。

(二)PIT法

用HLB法确定某表面活性剂作为给定体系的乳化剂时存在一些不足。其主要原因是，没有考虑温度对HLB值的影响(除此之外还有油相和水相的性质以及其他添加物的存在的影响)。一个明显的例子是，当温度提高时，一种POE非离子表面活性剂的水合度提高，同时表面活性剂变的亲水性较小，其HLB值必然降低。一个掺入POE非离子表面活性剂的o/w型乳状液，当温度提高时，可以转变成w/o型乳状液；当温度降低时，w/o型乳状液又可以转换成o/w型乳状液。将转换发生时的温度称为相转换温度(phase inversion temperature)，并用PIT表示。PIT的物理意义是：在给定的油-水相体系中，表面活性剂的亲水亲油性能趋于平衡时的温度。

由于在PIT温度时油-水界面张力最小，所以在该温度下的乳状液具有最合适的粒子尺寸，此时形成的乳状液的界面张力与增加的界面积的乘积为所需的最小功($W_{min} = \sigma_L \times \Delta A$)；同时，在该温度下，当消耗掉的机械功的量一定时，ΔA是最大的；又因在给定消耗机械功的量时，粒子尺寸随ΔA的增加而减小，所以在PIT温度时，粒子尺寸是最小的，即为分散度最高的乳状液。根据上述原因，shinoda和Arai首次将PIT方法作为乳化剂的表面活性剂的选择方法。该方法仅适用于那些在给定温度下发生相转换的乳状液。

PIT 方法是用等量的油相和水相加 3% ~ 5% 的表面活性剂，改变不同的温度加热该体系，乳状液从 o/w 型转换成 w/o 型(或相反)时的温度即为 PIT 温度。实验发现，对于一个 o/w 型的乳状液的合适的乳化剂，它所具有的 PIT 温度比该乳状液的储存温度高 20 ~ 60℃；而对于 w/o 型乳化剂，其 PIT 温度比该乳状液的储存温度低 10 ~ 40℃。

为了得到最佳的稳定性，Shinoda 和 Saito[17]提出了 PIT 的乳化作用法：在温度低于 PIT2 ~ 4℃的条件下制备乳状液，然后冷却至储存温度(指 o/w 型乳状液)。这是由于在接近 PIT 温度时制备的乳状液具有非常好的平均粒子尺寸，而且非常不易凝聚。冷却体系温度适当地低于 PIT 温度时，可以在不明显提高其平均粒子尺寸的情况下提高乳状液的稳定性。

影响 PIT 温度的因素有：HLB 值和表面活性剂的浓度，油相的极性，体相的相数比和在体系中添加物的百分数，以及 POE 非离子表面活性剂中 POE 链长的贡献[18,19]。由二组分油相制备的乳状液的 PIT，是在相同乳化剂的情况下，两个单一油相制备的乳状液的 PIT 的体积加权平均数[20]

$$PIT_{mix} = PIT_A \times \phi_A + PIT_B \times \phi_B \qquad (3\text{-}17)$$

式中，ϕ_A 和 ϕ_B 分别为在使用的乳化剂中油相 A 和 B 的体积分数。

第三节　表面活性剂在溶液中的状态

一、临界胶束浓度(CMC)

从表面活性剂的浓度与表面张力的关系曲线(图 3-3)可以看出，表面张力随浓度的增加，经历一个急剧下降的过程以后，不再随浓度的增加而发生变化，即曲线存在一个明显的转折点。例如十二烷基硫酸钠的这一转折点的特征浓度约在 $0.008mol \cdot dm^{-1}$。通过进一步的实验发现，它的其他物理性质随浓度的变化曲线，在该浓度附近都存在一个突变现象，见图 3-8。实验表明，几乎所有

的表面活性剂都存在各自的特征浓度。这一现象是表面活性剂自身的结构特点和它们在溶液中存在的状态产生必然结果。当溶液中表面活性剂浓度增加时，这种具有憎水和亲水基团的活性分子，就会被吸附到气-液界面上，而且是定向排列，将其亲水基团朝向水相，面将憎水基团朝向气相一方。活性分子在表面上聚集的结果，使表面张力降低。当溶液浓度增加到一定值时，表面就被一层分子所覆盖。

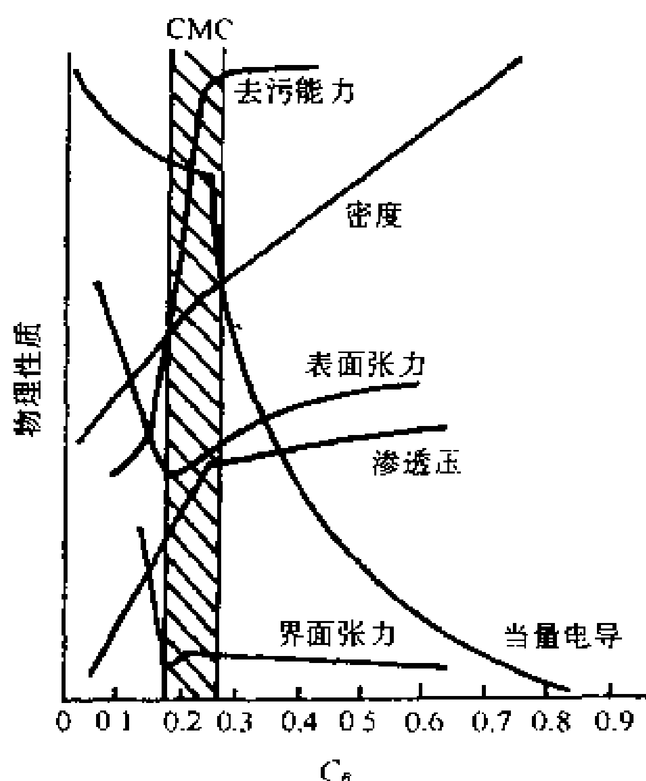


图 3-8　十二烷基硫酸钠水溶液的性质（25℃）

这时，即使再增大浓度，表面上也不能再容纳更多的分子，表面浓度达到最大值。此时，表面张力不会再降低。随表面活性剂浓度的继续增加，溶液内部的表面活性剂分子将出现成团结构，这是一种缔合胶体，是由活性分子的憎水基团互相缔合形成的，亲水基团则留在缔合体的表面，与水相接触，这样可使界面能降到最低，这种成团结构称胶束。刚开始形成胶束时的浓度称为临界胶束浓度（Critical Micelle Concentration），并用 CMC 表示。胶团的概念最早是由 Mc Bain 在本世纪初提出的，他当时发现离子型表面活性剂的胶束是由离子缔合而成，并带有电荷，因此也将其称为胶体电解质，后又发现非离子型表面活性剂分子同样可以形成胶束，但不带电。所以将表面活性剂的这种溶液统称为缔合胶体。缔合胶体的结构形式由图 3-9 给出。其中每个胶团的聚集数定义为胶团的“分子量”，它是胶团量与表面活性剂单体分子量的比值。

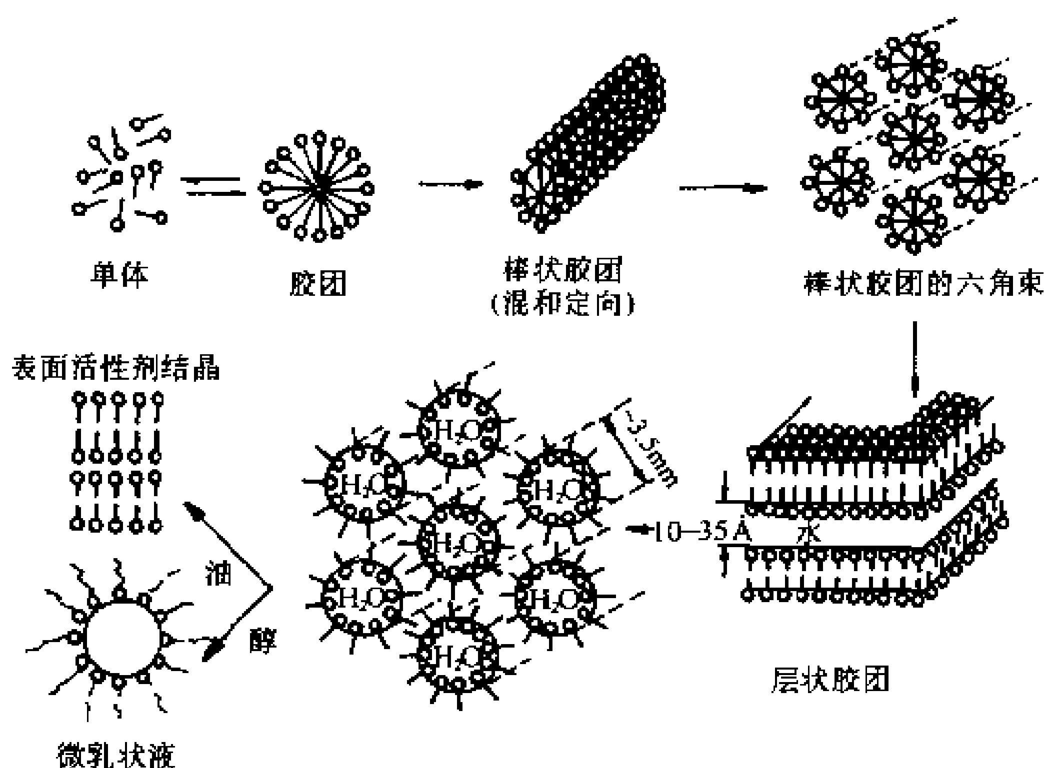


图 3-9 表面活性剂溶液中的结构形成[14]

二、胶团形成的热力学

合理地设计分子结构和控制实验条件，以确定合适的 CMC 值，就必须首先详细地了解表面活性剂的结构及其环境因素对 CMC 值的影响，而胶束形成的热力学参数在这里起着非常重要的作用。对于胶束形成过程的热力学研究，曾提出过两种模型：相分离模型和质量作用模型。前者是将胶团的形成过程看作是新相生成的过程，CMC 值则是聚集的表面活性剂的饱和浓度；后者则视 CMC 值为单个离子或分子处于缔合一解离平衡时的浓度，并应用质量作用定律确定它们在平衡时的浓度与热力学函数之间的关系。Molyneux[21]认为，当标准终态为胶束本身时，对于非离子表面活性剂，胶束作用的标准 Gibbs 自由能 ΔG^0_{mic}可以通过下式给出

$$\Delta G^0_{mic} = RT\ln X_{CMC} \tag{3-18}$$

式中，X_{CMC}为在 CMC 浓度时液相中表面活性剂的摩尔分数，当

CMC 值为 10^{-2}g·dm^{-3}或更小时，式(3-18)可作如下近似

$$\Delta G^0_{mic} = 2.3RT\log(CMC/\omega) \tag{3-19}$$

式中，CMC 以摩尔为单位；ω 为实验温度时每立升水的摩尔数。

对于 1:1 价型 AB 离子型表面活性剂，此处 A 为表面活性剂离子，B 为平衡离子，其 ΔG^0_{mic}可由下式表示

$$\Delta G^0_{mic} = 2.3RT[\lg(CMC/\omega) + \lg f_A + k_g(\lg c_B/\omega + \lg f_B)] \tag{3-20}$$

式中，f_A、f_B 分别为 A、B 的活度系数；k_g 为物质的特性常数。当溶液浓度很稀时，活度系数可看作为 1，式(3-20)可用下面形式描述

$$\Delta G^0_{mic} = 2.3RT[\lg(CMC/\omega) + k_g(\lg c_B/\omega)] \tag{3-21}$$

式中，c_B 为平衡离子的总摩尔浓度。

通过测定在不同浓度 1:1 价型电解质水溶液中表面活性剂的 CMC 值，可用式(3-21)估算 k_g 值

$$\log(CMC/\omega) = -k_g(\lg c_B/\omega) + \Delta G_{mic}/2.3RT \tag{3-22}$$

假定 ΔG^0_{mic}不随平衡离子的浓度 c_B 的变化而变化，k_g 可以通过 (CMC/ω)对(c_B/ω)作 lg－lg 曲线的斜率求得。因为

$$\Delta G^0_{mic} = \Delta H^0_{mic} - T\Delta S^0_{mic} \tag{3-23}$$

并有

$$-\Delta S^0_{mic} = \frac{d(\Delta G^0_{mic})}{dT} \tag{3-24}$$

若 ΔH^0_{mic}在研究的温度范围内为一常数，可有下列表达式

$$-\Delta H^0_{mic} = T^2\frac{d}{dT}\left(\frac{\Delta G^0_{mic}}{T}\right) \tag{3-25}$$

只有在胶团聚集数随温度的变化可以忽略，并且在研究范围内 ΔS^0_{mic}为常数时，以上式(3-21)～式(3-25)才严格正确。

表 3-4 中给出了不同温度时表面活性剂的 ΔG^0_{mic}、ΔH^0_{mic}和 $T\Delta S^0_{mic}$的数据。对于 ΔH^0_{mic}的数据还可以通过量热法确定。从表 3-4 中的数据可以看出，ΔG^0_{mic}的负值主要是由于 $T\Delta S^0_{mic}$较大的正

值造成的。ΔH^0_{mic}一般为正值，即使有时是负值，也比 $T\Delta S^0_{mic}$小得多。因此，胶束作用主要是通过该过程引起的熵增加来控制，过程的推动力是表面活性剂的疏水基团从溶剂介质到胶束内部的转移。对于在水溶液介质中，这种大的熵值的增加，已有两种解释：(1)Nemethy[22]认为，当碳氢链从水溶液介质向胶束内部转移时，使水介质中碳氢链周围水分子的构型增加导致体系熵的增加；(2)Stainsby[24]等人认为，是由于与水溶液环境比较，胶束非极性内核中疏水链的自由度提高造成的熵值增加。实验表明，任何能够影响溶剂—疏液基团之间相互作用，或在胶束内核中疏液基团间的相互作用或环境因素，都将影响 ΔG^0_{mic}的大小，并常常影响 CMC 的数值。

表 3-4　胶束作用的热力学参数举例[23]

化合物	溶剂	T/℃	ΔG^0_{mic}/ kJ·mol⁻¹	ΔH^0_{mic}/ kJ·mol⁻¹	$T\Delta S^0_{mic}$/ kJ·mol⁻¹
$C_{10}H_{21}SO_3^-Na^+$	H_2O	10	−13.3	−3	+31
		25	−43.9	+8	+44
		40	−37.0	+5	+44
$C_{10}H_{21}OC_2H_4SO_3^-Na^+$	H_2O	10	−34.7	+20	+15
		25	−35.5	−7	+30
		40	−37.0	−7	+30

在水介质中，疏水基团链长的增加引起 ΔS^0_{mic}增加，而使 ΔH^0_{mic}稍有降低。因此，净结果是每增加一个 $-CH_2-$ 基团，使得 ΔG^0_{mic}更负约 3KJ。研究表明，由于胶束内核的非极性度随疏水端极性的变化而变化，所以当其极性降低时，会有少量的水渗透到胶束中去，影响 ΔG^0_{mic}的数值。

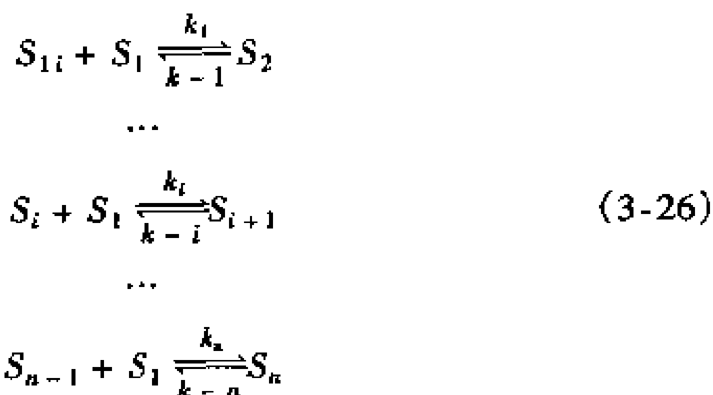
在聚氧乙烯非离子表面活性剂中，ΔH_{mic}和 ΔS^0_{mic}二者看上去

都是随亲水端中氧乙烯链的增加而变大，净结果是 ΔG_{mic}^{0} 微弱地变负。ΔH_{mic}^{0} 的提高可能是由于胶束的疏水作用，使得氧乙烯基团的水合度降低造成的。因此，氧乙烯基团对胶团化起阻止作用，末端羟基则是阻止胶团化的主要结构单元；而碳氢链则促成胶团的形成。

由数据可以看出，在大多数情况下，ΔG_{mic}^{0} 随温度的升高变得更负，当温度提高到接近 50℃时，这一趋势更明显。

三、胶团化作用动力学[25]

胶团的形成过程是一个动态过程，即在迅速解体的同时又重新形成。Muller[26,27]研究发现，在表面活性剂的胶团化中包括两个不同的过程：一个是胶团较快的解离过程，它相当于释出单个表面活性剂分子及其随后的重新结合，其驰豫时间用 τ_1 表示。另一个过程是胶团逐级解离为单体及其随后的重新缔合，该过程是一较慢的过程，其弛豫时间用 τ_2 表示；Aniansson[28~34]应用热传导和扩散作类比，导出了不带电的表面活性剂单体的多重缔合过程的定量处理



$$S_{1i} + S_1 \underset{k-1}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} S_2$$

$$\cdots$$

$$S_i + S_1 \underset{k-i}{\overset{k_i}{\rightleftharpoons}} S_{i+1} \tag{3-26}$$

$$\cdots$$

$$S_{n-1} + S_1 \underset{k-n}{\overset{k_n}{\rightleftharpoons}} S_n$$

式中，k_i、k_{-i}分别为多重缔合过程中第 i 步的缔合与解离速度常数；S_1 为表面活性剂的单体；$S_i \sim S_n$ 为不同聚集数的胶束。

在快速弛豫中，胶束的总体可重新分布，但它们的净数目保持不变(图 3-10)。这一过程弛豫时间的倒数是

$$\tau_1^{-1} = \frac{k_{-1}}{\sigma^2 + (k_{-1}/n)(S_{eq}/S_1)} \tag{3-27}$$

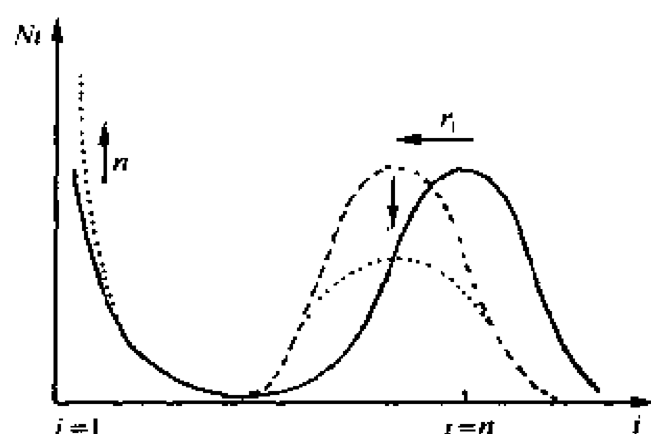


图 3-10 一个典型胶束体系的总体分布(N_i)
与聚集数 i 的关系

式中,k_{-n}为单体离开聚集数为 n 的胶束的解离速率常数;σ 为总体分布的方差,S_{eq}和 S_1 分别为表面活性剂在胶束中的浓度和单体浓度,倘若聚集数保持不变而且是独立的,则 k_{-n}和 s 可由 $\tau_1{}^{-1}$ 与表面活性剂计量浓度的经验依赖关系(式 3-27)计算。严格讲,式 3-27 的处理方法只适用于至少是部分的多分散体系(即 $\sigma > 1$)。在此条件下,$[S_{n-1}] \cong [S_n]$,于是 k_n 可由下列关系计算

$$\frac{k_n}{k_{-n}} = \frac{1}{\mathrm{CMC}} \tag{3-28}$$

在较慢的弛豫中,胶束的解离(图 3-10)服从式(3-29)

$$\tau_2{}^{-1} \approx \frac{(1/Rc_3)(S_1 + n^2 c_3)}{S_1 + \sigma^2 c_3} \tag{3-29}$$

其中,$R = \sum (k_{-i} S_i)^{-1}$;$k_i$ 为解离速度常数;S_i 为分布最低区域内的平衡浓度;c_3 为胶束聚集空间范围内的 $\sum S_i$。

经检验,上述动力学理论可应用于超声吸收、压力跃迁等。近年来,Chan[35-38] 的理论已发展到用来估计带电聚集体的弛豫参数。该法还可详细研究影响胶束表面电势和电荷密度的动力学参数,它们在有关胶束介质的电化学实验中具有非常重要意义。

四、影响 CMC 的主要因素

(一)结构因素

研究 CMC 与表面活性剂结构之间的关系，应从胶束形成过程的 Gibbs 自由焓变化 ΔG^0_{mic}与 CMC 之间的关系开始。根据式(3-19)，对于非离子表面活性剂有如下关系式

$$\Delta G^0_{mic} = 2.3(\lg CMC - \log\omega) \tag{3-30}$$

从而得到

$$\lg CMC = \frac{\Delta G^0_{mic}}{2.3RT} + \lg\omega \tag{3-31}$$

已知水在25℃时的摩尔浓度 ω 为 55.3。

ΔG^0_{mic}可以被看成是表面活性剂分子 $CH_3(CH_2)mW$ 的各组成部分的贡献(其中 W 为亲水基团)，即下列形式

$$\Delta G^0_{mic} = \Delta G^0_{mic}(-CH_3) + m\Delta G^0_{mic}(-CH_2-) + \Delta G^0_{mic}(-W) \tag{3-32}$$

对于在水中烷基溶解度的研究表明，$\Delta G^0_{mic}(-W)$不随烷基链长的增加而变化，并可通过 $\Delta G^0_{mic}(-CH_3) = \Delta G^0_{mic}(-CH_2-) + k$ 描述，式中，k 为常数，因此

$$\lg CMC = \frac{\Delta G^0_{mic}(-W) + k}{2.3RT} + \lg\omega\left(\frac{\Delta G^0_{mic}(-CH_2-)}{2.3RT}\right)N \tag{3-33}$$

式中，$N = m + 1$ 为疏水基中碳原子的总数。

若假设亲水端基团的贡献为 $\Delta G^0_{mic}(-W)$，而且约束胶束的平衡离子的分数不随疏基团链长的增长而变化，那么，对于任何同系物的表面活性剂，CMC 与疏水基团中碳原子数 N 之间的关系可写为

$$\lg CMC = A - BN \tag{3-34}$$

式中

$$A = \frac{\Delta G^0_{mic}(-W) + k}{2.3RT} + \lg\omega \tag{3-35}$$

$$B = \frac{\Delta G^0_{mic}(-CH_2-)}{2.3RT} \tag{3-36}$$

式中,A、B 均为经验常数,并为正值。所以从式(3-34)可以看出,CMC 值随疏水基碳链的增加而降低,这一点与实验结果是一致的。对于离子型表面活性剂式(3-34)同样适用。表 3-5 中给出了用式(3-34)计算的 CMC 值及实验测定的 CMC 值。

表 3-5 不同脂肪酸皂的 CMC 值[14]

表面活性剂	CMC/M 实验值	CMC/M 计算值
$C_8H_{17}CH(COOK)_2$	0.35	0.33
$C_{10}H_{21}CH(COOK)_2$	0.130	0.127
$C_{12}H_{25}CH(COOK)_2$	0.048	0.044
$C_{14}H_{29}CH(COOK)_2$	0.017	0.016
$C_8H_{17}CH(COOK)_2$ 上连 COOK	0.028	0.026
$C_{10}H_{21}CH(COOK)_2$ 上连 COOK	0.095	0.094
$C_{12}H_{25}CH(COOK)_2$ 上连 COOK	0.034	0.034

从图 3-11 可以看出,离子型表面活性剂的 CMC 值随其碳氢链长(n)的增加而降低的变化规律。同时还可以看出极性亲水基数目的增加对 CMC 值的影响并不十分明显,对于聚氧乙烯型非离子表面活性剂也有类似的情况。另有实验发现含氟化合物与同类型相同碳数的碳氢化合物相比,前者的 CMC 值比后者小很多。

前已叙及 HLB 值与表面活性剂的结构及应用性能之间的关系(图 3-7)。所以借助于 CMC 与 HLB 值的线性关系,能够给出 CMC 与表面活性剂结构及其应用性能三者之间的内在联系,如式

(3-38)所示，HLB = $\sum$(亲水基基数) − $\sum$(疏水基基数) + 7，对于一般的表面活性剂，其疏水基为碳氢链，因此，$\sum$ 疏水基基数可以写为 $0.475N$(N 为疏水基的碳原子数)。表面活性剂的 HLB 值与疏水基碳原子数 N 的关系可以写成

$$\text{HLB} = a - 0.475 \tag{3-37}$$

在式(3-34)中给出了 CMC 与 N 的关系

$$\lg\text{CMC} = A - BN$$

由此可以得出

$$\lg\text{CMC} = A' + B'(\text{HLB}) \tag{3-38}$$

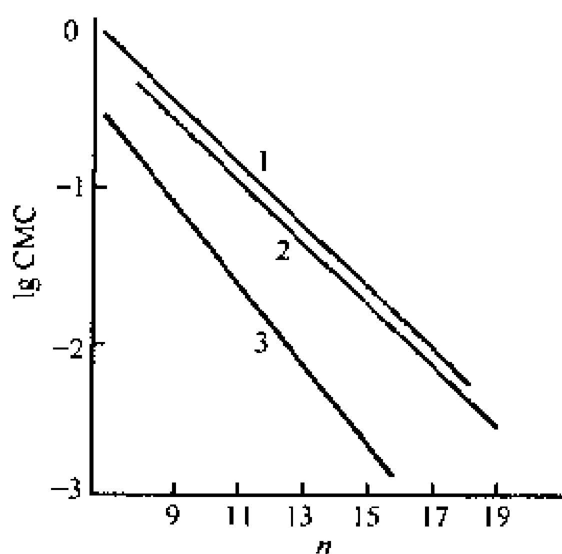


图 3-11　单、双、三羧酸钾的 CMC 与碳氢链长的关系

1 — RC_2H_4COOK；2 — $RCH_2CH(COOK)_2$；3 — $RCHCH(COOK)_2$（R 下连 COOK）

式中

$$A' = \left[\frac{-\Delta G^0_{mic}(-W) + k}{2.3RT} + \lg\omega\right] - \frac{[-(\Delta G^0_{mic}(-CH_2-)/2.3RT)][\sum H + 7] +}{0.475} \tag{3-39}$$

$$B' = \frac{-\Delta G^0_{mic}(-CH_2-)}{1.09RT} \tag{3-40}$$

式(3-38)代表了表面活性剂的 CMC 与结构及应用性能三者之间的关系式。其中 A'、B' 可视为物质的特性常数，它们与亲水基的种类以及疏水基的性质有关。式(3-39) 中 $\sum H$ 为亲水基基数之和。

(二)影响 CMC 的环境因素

温度是影响 CMC 的主要环境因素之一。而非离子型和离子型表面活性剂的 CMC 对于温度的影响却表现出完全相反的反应。

对于非离子表面活性剂，它的溶度随温度的升高而下降。因此当温度升到某一定值时，原来透明的非离子型表面活性剂水溶液会突然变混浊，此温度即所谓的浊点。只有在温度低于非离子表面活性剂的浊点温度时，增加表面活性剂的浓度才能形成胶束；而高于浊点温度时，增加表面活性剂的浓度只能导致沉淀的析出。解释这种现象的一种观点认为，非离子表面活性剂的亲水性随疏水基上加成的环氧乙烷分子数的增加而变大。亲水基团的羟基和醚链中的氧原子所处的位置有利于和水分子通过氢键而结合。但这种结合的牢度随温度的升高而下降，即随温度的升高，分子的亲水性降低，溶度下降，再升高温度则变成不溶于水的混浊液。表3-6给出的脂肪醇聚氧乙烯醚的浊点随氧乙烷加成数的变化。结果表明，加成数增加，浊点变大，即亲水性增强，反之亦然。

表3-6　脂肪醇聚氧乙烯醚不同环氧乙烷加成数时的浊点(2%溶液)[39]

加成数/(mol)	3	6	9	12	15	18
浊　点/(℃)	常温	52	54	65	74	>100

与非离子表面活性剂的情况相反，离子型表面活性剂在水中的溶度随温度的升高逐渐增大；当温度升至一定值后，溶度迅速上升。发生这一转折的温度称为Krafft点(KP)。实验表明在KP时的溶度即是该温度时离子型表面活性剂的CMC。

通过对KP与CMC关系的研究发现，KP与CMC之间常存在下列近似关系式

$$KP = -(k_c/B)\lg CMC + k_c A - k_i \tag{3-41}$$

式中，A 和 B 分别是与亲水基和疏水基(或同系物种类)有关的常数；k_c 和 k_i 是与不同离子型表面活性剂同系物有关的常数。

当温度对CMC的影响不是很大时，改变其他环境因素，如加入电解质、醇或其他有机物质，都将影响KP值，并使CMC按式(3-41)的关系变化。图3-12给出了不同离子型表面活性剂同系物的

KP 与 lgCMC 的关系。通常在表面活性剂溶液中加入电解质，能降低 CMC。

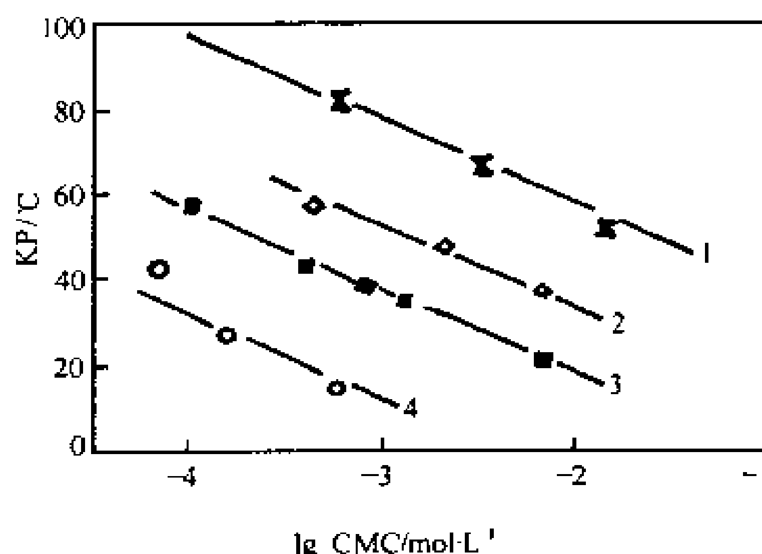


图 3-12 各种离子型表面活性剂同系物的 KP 与 CMC 的关系[40]

1—$C_nH_{2n+1}CH(SO_3^-Na^+)CH_2OH$；2—$C_nH_{2n+1}SO_3^-Na^+$

3—$C_nH_{2n+1}SO_4^-Na^+$；4—$C_nH_{2n+1}OCH_2CH(SO_4^-Na^+)CH_3$

五、CMC 的测定方法

理论上讲，表面活性剂溶液的许多物理化学性质随浓度的变化关系都可以作为 CMC 的测定方法。例如，表面张力法、电导法、加溶法、光散射法以及染料法等。其中常用的是表面张力法和电导法，这里介绍这两种方法。

（一）表面张力法

如图 3-3 所示，表面活性剂水溶液的表面张力随浓度急剧下降，当达到 CMC 时则不再变化或变化非常缓慢。因此，可以通过表面张力随浓度变化曲线的转折点确定临界胶束浓度。与其他方法相比，该方法有以下几个特点：(1)方法简便易行，并适用于绝大多数表面活性剂（包括离子型和非离子型）；(2)所测数据的灵敏度不受 CMC 值大小（即表面活性高低）的影响；(3)在确定 CMC 值的

同时,可以利用表面张力与浓度的关系曲线,确定表面活性剂在不同浓度时的表面吸附量[$\Gamma = -\frac{c_B}{RT}(\frac{d\sigma}{dc_B})$]和最大吸附量;(4)由图3-3可以看出,有些表面活性剂的表面张力与浓度的关系曲线在CMC附近存在一个极小值(图中虚线部分),即在某浓度范围内($d\sigma/dc_B$)>0,$\Gamma<0$。实验证明,这是由于溶液中含有高表面活性杂质(如高级醇、胺、酸等)造成的,由此可以确定溶液中是否含有这类杂质。

(二)电导法

电导法是利用电导或摩尔电导对浓度作图,曲线转折点所对应的浓度即为CMC。该方法的特点是:(1)只适用于离子型表面活性剂;(2)表面活性剂的CMC值越小(表面活性越高)灵敏度越高,反之亦然;(3)当溶液中含有过量的无机盐时,测量的灵敏度降低。

第四节　表面活性物质分子之间的协合作用

无论有无目的,在实际应用中更多使用的是混合表面活性剂。在一些场合,有目的地将不同类型的表面活性物质混合使用,以改善最终产品的性质;即使是单一的高品表面活性剂,由于原料反应不完全或副产物的存在,实际上也是表面活性物的混合物。将表面活剂混合后改善产品性质的这种作用称为表面活性物质之间的协合作用,反之称为负协合作用。

表面活性剂之间的这种协合作用的重要性是不言而喻的。许多年前人们就对这种作用有所了解,并加以利用。然而,定量地对协合(或负协合)作用的研究,是近几年在测定表面活性剂分子间相互作用的简便方法的基础上,才真正发展起来的。目前,只能从理论上处理两种表面活性剂的混合物,但是在任何一个多组分体系中,两种表面活性剂之间最强的相互作用通常决定了整个体系的性质,这种最强的相互作用的讨论,对于指出混合性质已经足够

了。

一、两种表面活性物质分子之间的作用参数

(一)作用参数的表达式

如前所述,表面活性剂的两个基本性质是:在界面上的单分子层吸附和在溶液中的胶束形式;对于混合表面活性剂,它们的特殊现象是在界面上的混合单分子层吸附和在溶液中的混合胶束形式。对于混合单分子层吸附的热力学研究,可以由 Gibbs 吸附等温式(3-6b)开始。

对于稀溶液的两种表面活性剂溶质的 Gibbs 吸附等温式为

$$d\sigma = -RT(\Gamma_1 d\ln a_1 + \Gamma_2 d\ln a_2) \tag{3-42}$$

式中,$\Gamma_1 \Gamma_2$ 为界面上两种溶质的表面(过剩)浓度,a_1,a_2 为它们在溶液中各自的活度。在稀溶液中可以用摩尔浓度代替活度,因此有

$$\Gamma_1 = \frac{1}{RT}\left(-\frac{\partial\sigma}{\partial \ln c_1}\right)_{c_2} = \frac{1}{2.3RT}\left(-\frac{\partial\sigma}{\partial \log c_1}\right)_{c_2} \tag{3-43}$$

以及

$$\Gamma_2 = \frac{1}{RT}\left(-\frac{\partial\sigma}{\partial \ln c_2}\right)_{c_1} = \frac{1}{2.3RT}\left(-\frac{\partial\sigma}{\partial \log c_2}\right)_{c_1} \tag{3-44}$$

因此,在保持另一种表面活性剂在溶液中浓度不变的条件下,每种表面活性剂在界面上的过剩浓度,可以通过它们各自的 $\sigma \sim \ln c$(或 $\lg c$)曲线的斜率求得。

当只要求在界面上表面活性剂的相对浓度,而不是绝对浓度时(即它们的相对吸附效率),应用非理想溶液理论,可以得到关于两种表面活性剂界面作用参数的表达式。

两种表面活性物质在液相中的摩尔浓度由下式给出

$$c_1 = c_1^0 f_1 x_1 \tag{3-45}$$

$$c_2 = c_2^0 f_2 x_2 \tag{3-46}$$

式中,f_1 和 f_2 分别为在界面上表面活性剂 1 和 2 的活度系数;x_1

为界面上表面活性剂 1 在混合单分子层上总表面活性剂中占的摩尔分数($x_2 = 1 - x_1$);c_1^0 是在纯表面活性剂 1 的溶液中,给定表面张力所要求的摩尔浓度;c_2^0 是在纯表面活性剂 2 的溶液中,给定相同表面张力所要求的摩尔浓度。

根据非理想溶液理论,在界面上的活度系数可以近似地描述为

$$\ln f_1 = \beta^\sigma (1 - x_1)^2 \tag{3-47}$$

$$\ln f_2 = \beta^\sigma x_1^2 \tag{3-48}$$

式中,β^σ 为水溶液-空气界面混合单分子层上的分子间相互作用参数。从式(3-45)~式(3-48)可以得到

$$\frac{x_1^2 \ln(c_1/c_1^0 x_1)}{(1 - x_1)^2 \ln[c_2/c_2^0(1 - x_1)]} = 1 \tag{3-49}$$

通过两种纯表面活性剂,以及固定 α 值[表面活性剂 1 占液相中全部表面活性剂的摩尔分数为 α,表面活性剂 2 的摩尔分数为$(1 - \alpha)$]时,由图 3-13 来确定两种表面活性剂混合物的表面张力 - 5 总表面活性剂浓度(c_1)的关系曲线,并由此确定 $c_1(= \alpha c_{12})$、c_1^0、$c_2[=(1 - \alpha)c_{12}]$和 c_2^0 的值。可以看出,这些摩尔浓度是在同一表面张力的条件下确定的,将这些数值代入式 3-49 解出 x_1 和 $x_2(= 1 - x_1)$。在特定 α 值的情况下,表面活性剂 1 与表面活性剂 2 的比为 x_1/x_2。

对子溶液中两种表面活性剂形成的混合胶束的分子间相互作用参数,通过类似的方法可以得到

$$\frac{x_1^2 \ln(\alpha c_{12}/x_1 c_1^0)}{(1 - x_1)^2 \ln[(1 - \alpha)c_{12}/(1 - x_1)c_2^0]} = 1 \tag{3-50}$$

$$\beta^\sigma = \frac{\ln(\alpha c_{12}/x_1 c_1^0)}{(1 - x_1)^2} \tag{3-51}$$

$$\frac{(x_1^m)^2 \ln(\alpha c_{12}^m/x_1^m c_1^m)}{(1 - x_1^m)^2 \ln[(1 - \alpha)c_{12}^m/(1 - x_1^m)c_2^m]} = 1 \tag{3-52}$$

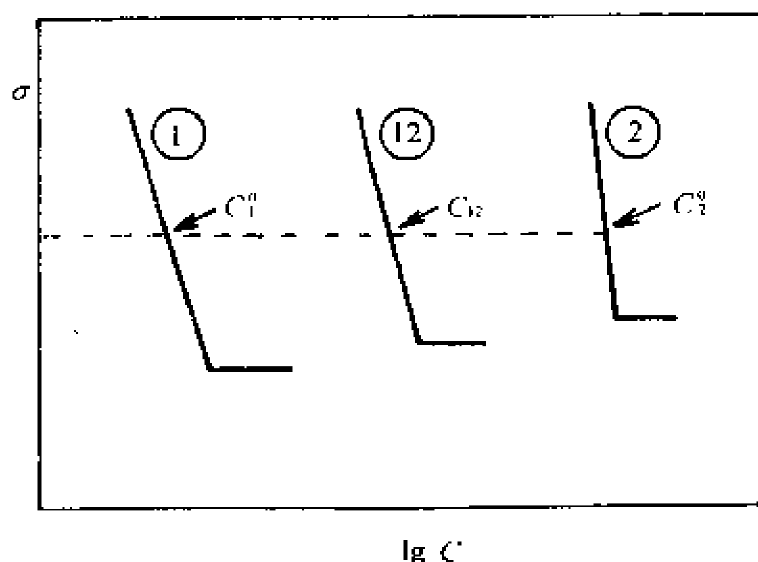


图 3-13　x_1 和 x_2 值

①—纯表面活性剂 1;②—纯表面活性剂 2;

⑫—固定 α 时 1 和 2 的混合物

$$\beta^{m}=\frac{\ln(\alpha c_{12}^{m}/x_1^{m}c_1^{m})}{(1-x_1^{m})^2} \tag{3-53}$$

式中，c_1^M、c_2^M 和 c_{12}^M分别为在给定 α 值的条件下，单一表面活性 1,2 和它们混合物的临界胶束浓度；x_1^M 为混合胶束全部表面活性剂中表面活性剂 1 占的摩尔分数；β^M 为水溶液混合胶束中两种不同表面活性剂分子间的相互作用参数。由式(3-50)(或式 3-52)求出 x_1(或 x_1^M)值，再将 x_1(或 x_1^M)值代入式(3-51)(或式 3-53)求出 β^{σ}(或 β^M)值。

图 3-14 为实验确定 β^{σ} 和 β^M 值用的表面张力与浓度的关系曲线，其中①和②表示纯表面活性剂 1 和 2 的水溶液，③表示固定 α 值时两种表面活性剂混合物的水溶液。将从图中确定的 c_1^0、c_2^0 和 c_{12}^0代入式(3-50)和式(3-51)求得 β^{σ}；确定的 c_1^M、c_2^M 和 C_{12}^M代入式(3-52)和(3-53)求得 β^M 值。

在使用式(3-50)～式(3-53)时应注意以下事项：

(1)在式(3-50)～式(3-53)的推导过程中，没有考虑平衡离子的作用，所以对子所有含有离子型表面活性剂的浓度都应具有相

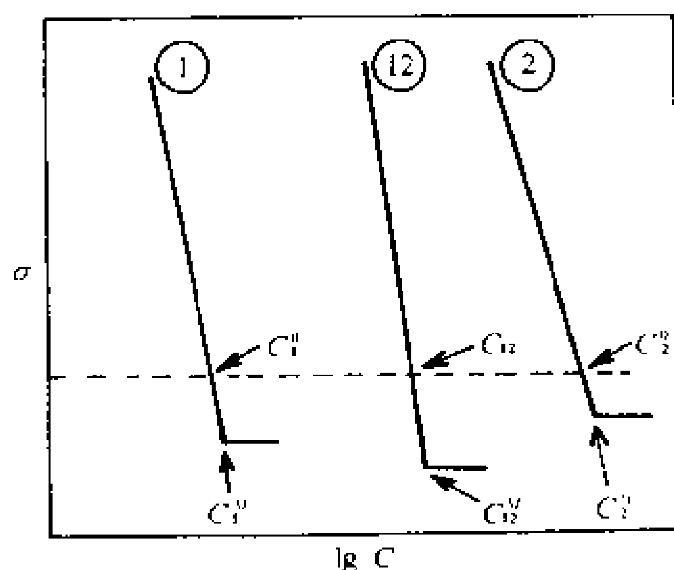


图 3-14　求 β^{σ} 和 β^{M} 值

①—为纯表面活性剂 1；②—为纯表面活性剂 2；

⑫—为固定 α 时 1 和 2 的混合物

同的总离子强度。

(2)在式(3-50)～式(3-52)中分别含有$[(x_1^M)^2/(1-x_1^M)^2]$和$[(x_1^m)^2/(1-x_1^M)^2]$，当趋于 1 或 0 时，它们急剧变化，所以在这两个极限时，很小的实验误差，会带来 β^{σ} 和 β^M 值较大的偏差。由此应选择合适的 α 值，使 x_1 或 x_1^M 值在 0.2～0.8 之间。当 α 等于 $c_1^0/(c_1^0+c_2^0)$时，x_1 近似为 0.5；当 α 等于 $c_1^M/(c_1^M+c_2^M)$时，x_1^M 近似为 0.5。

由式(3-50)～式(3-53)计算得的分子间相互作用参数和单一表面活性剂的性质一起，被用来证明两种表面活性剂混合后是否将发生特殊类型的协合作用。若有协合作用发生，必将存在一个两种表面活性剂的摩尔比所对应的最大协合作用。由 β 的表达式可以看出，它与两种表面活性剂的混合自由能有关，负的 β 值代表两种表面活性剂分子间的吸引作用；正值代表排斥作用。然而无论是吸引还是排斥作用，β 的绝对值越大，相互作用越强。当 β 值为零时，表示无相互作用，例如理想混合。通过各种研究方法得到的 β 值(见表 3-7)，它的大致范围是从 +2 到 -40 以上，即从一个弱的排斥作用到一个非常强的吸引作用。

表 3-7 分子作用参数值[23]

混合物	温度(℃)	β^{σ}	β^{M}
阳离子-阴离子混合物			
$C_8SO_4^- Na^+ - C_8N^+ Me_3Br^-$	25	-14.2	-10.2
$C_{12}SO_3^- Na^+ - C_{14}N^+ Me_3Br^-$	50	-	-20.0
阴离子-两性型混合物			
$C_{10}SO_4^- Na^+ - C_{12}N^+ H_2(CH_2)_2COO^-$	30	-13.4	-10.6
$C_{10}SO_3^- Na^+ - C_{12}N^+(Bz)(Me)CH_2COO^-$ (pH = 5.8)	25	-5.2	-4.0
正十六烷-水		($\beta\mu^{\sigma}$)	($\beta\mu^{M}$)
$C_{10}SO_3^- Na^+ - C_{12}N^+(Bz)(Me)CH_2COO^-$ (pH = 5.8)	25	-4.8	-3.6
正十二烷-水		($\beta\mu^{\sigma}$)	($\beta\mu^{M}$)
$C_{10}SO_3^- Na^+ - C_{12}N^+(Bz)(Me)CH_2COO^-$ (pH = 5.8)	25	-4.7	-4.0
正庚烷-水		($\beta\mu^{\sigma}$)	($\beta\mu^{M}$)
$C_{10}SO_3^- Na^+ - C_{12}N^+(Bz)(Me)CH_2COO^-$ (pH = 5.8)	25	-4.4	-4.0
异辛烷-水		($\beta\mu^{\sigma}$)	($\beta\mu^{M}$)
$C_{10}SO_3^- Na^+ - C_{12}N^+(Bz)(Me)CH_2COO^-$ (pH = 5.8)	25	-5.0	-4.2
环己烷-水		($\beta\mu^{\sigma}$)	($\beta\mu^{M}$)
$C_{10}SO_3^- Na^+ - C_{12}N^+(Bz)(Me)CH_2COO^-$ (pH = 5.8)	25	-3.2	-2.1
甲苯-水		($\beta\mu^{\sigma}$)	($\beta\mu^{M}$)
$LAS^- Na^{+b} - C_{12}N^+(Me)2CH_2COO^-$ (0.1NNaCl, pH = 5.8)	25	-4.8	-2.9
$LAS^- Na^{+b} - C_{12}N^+(Me)2CH_2COO^-$ (0.1NNaCl, pH = 9.3)	25	-3.8	-1.7
阴离子-非离子混合物			
$C_{10}SO_3^- Na^+ - 1,2 - C_{12}$ dino(0.1MNaCl)	25	-2.4	-
$C_{12}(OE)_2SO_4^- Na^+ - C_8(OE)_4OH$	25	-	-1.6
阳离子-非离子混合物			
$C_{10}N^+ Me_3Br^- - C_8(OE)_4OH$(0.05MNaBr)	23	-	-1.8
$C_{20}N^+ Me_3Cl^- - C_{12}(OE)_8OH$	25	-	-4.6
混合型(弱相互作用)混合物			
$AOT^- Na^+ - C_{12}SO_3^- Na^+$ (0.1MNaCl)	25	-0.3	-0.5
$C_{10}F_{19}(OE)_9OH - t - C_8H_{17}C_6H_4(OE)_{10}OH$	25	+0.8	-
脂肪酸盐-阴离子混合物			
$C_9COO^- Na^+$ - LAS(TIS. = 0.1N(NaCl), pH = 10.6)	25	-2.6	-4.2
$C_7F_{15}COO^- Na^+ - C_{12}SO_4^- Na^+$ (0.1MNaCl)	30	+2.0	-

注： AOT—工业用2-乙基己基磺酸琥珀盐；Bz—$C_6H_5CH_2$—；C_8—C_8H_{17}，C_{12}—$C_{12}H_{25}$，等等；LAS—工业用C_{12}苯磺酸；Me—CH_3；OE—-OCH_2CH_2-；TIS—总离子强度；b—商品。

（二）分子的化学结构及环境因素对作用参数的影响

表3-7给出了各种类型分子间的作用参数。从表中可以看出，几乎所有的混合物都显示了吸引作用（负的β值）。两种表面活性剂分子间的这种吸引作用主要来源于静电力。吸引作用强度降低的次序为：阴离子-阳离子＞阴离子-两性离子＞离子（阴离子、阳离子）-POE非离子＞betaine-阳离子＞betaine-POE非离子＞POE非离子-POE非离子。由于协合作用的概率随相互作用强度的提高而增加，因此，对于阴离子-阳离子或阴离子-两性离子混合物中的阴离子表面活性剂具有最大协合作用的概率。而对于阴离子-POE非离子或阴离子-阴离子混合物，只有当两种表面活性剂具有一定的空间结构时，才显示出协合作用。

当在表面活性剂分子上烷基基团的链长提高时，β^{σ}和β^{M}二者的值均变得更负。当在两种表面活性剂上烷基链的长度相等时，β^{σ}为最大的负值；而β^{M}是在两种表面活性剂烷基链中碳原子总数提高时，才变得更负。

通常，提高水溶液的pH值，可以引起两种表面活性剂间吸引强度的降低，例如$C_{12}SO^{-3}Na^{+}$-$C_{12}N^{+}(B_z)(Me)CH_2COO^{-}$体系。当保持pH值不变，降低两性离子的碱性时，也能降低与阴离子的相互吸引作用，例如$C_{10}N^{+}(B_z)(Me)CH_2CH_2SO_3^{-}$与$C_{12}N^{+}(B_z)(Me)CH_2COO^{-}$。

提高水溶液中电解质的含量，往往使得负的β^{σ}值降低。这一点即使对子离子-POE非离子混合物也是对的。产生这种现象的部分原因是由于不同分子间的静电力所致。然而，对于阳离子-POE非离子混合物，当NaCl加进混合物时，观察到最初的负的β^{σ}值有所提高。Rosen[41]认为这种现象是由于Na^{+}和POE链的乙基

氧之间复杂的结构所造成的。在10～40℃范围内提高温度，一般可以引起吸引作用的降低。

可以推断，在相同电荷类型的表面活性剂之间的作用是最小的（β值几乎为零）；随之推断，长链羰基化钠（皂类）与一些长链阴离子磺化物之间的作用，即在水溶剂-空气界面上的二者混合单子层以及在水介质的混合胶束中，它们表现出排斥作用（正的β值）。

二、协合作用的存在条件与类型

（一）协合作用存在的条件

根据上述介绍的估算分子作用参数所使用的非理想溶液理论，可以在数学上证明，两种表面活性剂在各种基础界面现象中存在协合作用的条件，例如混合胶束形式可以降低表面或界面张力等。当存在协合作用时，最大协合作用点上的条件包括α^*（在液相全部表面活性剂中，表面活性剂1的摩尔分数），x^*（在界面上全部表面活性剂中，表面活性剂1的摩尔分数），$c_{12\min}^{M}$（混合物的最小CMC值）以及σ_{CMC}^{*}（混合物最小CMC时的表面张力）等可以通过相关摩尔作用参数的值和单一表面活性剂的性质来决定。

然而，应该了解到，由于作为协合作用基础关系式所使用的非理想溶液理论的假设与近似，对于在最大协合作用点上条件的计算，仅可以作为实验条件下的近似值，并且主要作为估计的目的。当使用商品表面活性剂时，由于它们中可能含有标名上不同的表面活性物杂质，因此不同于表3-7中列出的表面活性剂的分子作用参数，所以当怀疑有类似杂质时，应以实验确定的作用参数为准。

（二）降低表面张力能力的协合作用

通过表面（或界面）张力随液相中一种表面活性剂浓度的变化曲线，已经确立了单一表面活性剂降低表面（或界面）张力的性能。对于混合表面活性剂在该性能方面的协合作用是，混合表面活性剂

的浓度 c_{12} 低于两种表面活性自身的浓度 c_1^0 和 c_2^0。图 3-15 给出了混合表面活性剂降低表面(或界面)张力的协合和负协合作用。

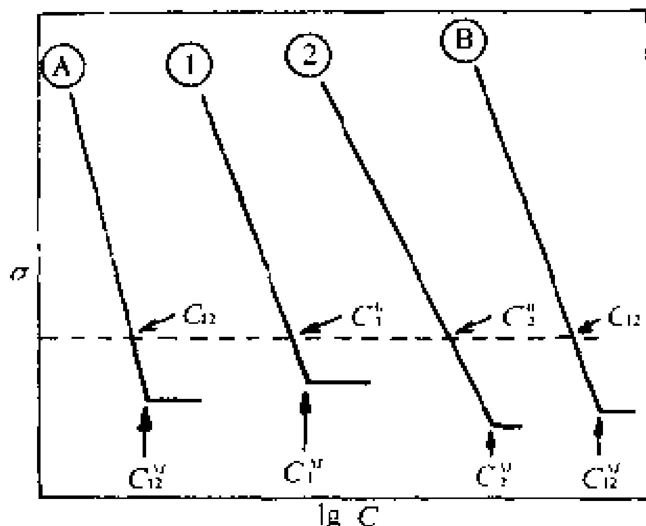


图 3-15　在混合胶束形成中的协合与负协合作用

①—为纯表面活性剂 1；②—为纯表面活性剂 2；

Ⓐ、Ⓑ—溶液表现出协合与负协合作用并固定 α 时 1 和 2 的混合物

由上面给出的式(3-50)和式(3-51)之间的关系，可以确定混合两种表面活性剂，在降低表面张力的性能中协合与负协合作用的条件，它们的表达式如下：

协合作用	负协合作用
1. β^{σ} 必须为负值	1. β^{σ} 必须为正值
2. $\lvert\beta^{\sigma}\rvert > \lvert\ln(c_1{}^o/c_2{}^o)\rvert$	2. $\beta^{\sigma} > \lvert\ln(c_1{}^o/c_2{}^o)\rvert$

很明显，当选择两种混合用的表面活性剂时，应具有彼此尽可能相等的 $c_1{}^o$ 和 $c_2{}^o$ 值，这样可以提高协合作用存在的几率。当 $c_1{}^o$ 和 $c_2{}^o$ 的数值相等时，β^{σ} 的任何数(除 0 之外)都将产生协合或负协合作用。

在最大协合或最大负协合作用点上(即产生给定表面张力的混合表面活性剂在液相中总的摩尔浓度分别为最小值或最大值时)，在液相(为表面活性剂唯一的基底)中表面活性剂 1 的摩尔分数 α^* 等于它在界面上的摩尔分数 x_1^*，并给出下列关系式

$$\alpha^* = \frac{\ln(c_1{}^0/c_2{}^0) + \beta^{\sigma}}{2\beta^{\sigma}}$$

在产生给定表面张力的混合表面活性剂体系的水溶液相中，总摩尔浓度的最小值或最大值为

$$c_{12,\min(\max)} = c_1^{0}\exp\left\{\beta^{\sigma}\left[\frac{\beta^{\sigma} - \ln(c_1^{0}/c_2^{0})}{2\beta^{\sigma}}\right]^2\right\}$$

通过上述关系可知，β^{σ} 负值越大，$c_{12,\min}$ 值越小；β^{σ} 的正值越大，$c_{12,\min}$ 值也越大。图 3-16 给出 $\lg(c_{12,\min})$ 与 α 的关系曲线。在这些体系中，表现出了降低表面张力效应中的协合与负协合作用。Rosen 等人研究关于在液-液界面[43]和液-碳氢化合物固体界面[43]上，界面张力降低功能的协合作用以及最佳协合作用点上的条件也给出了类似的表达式。

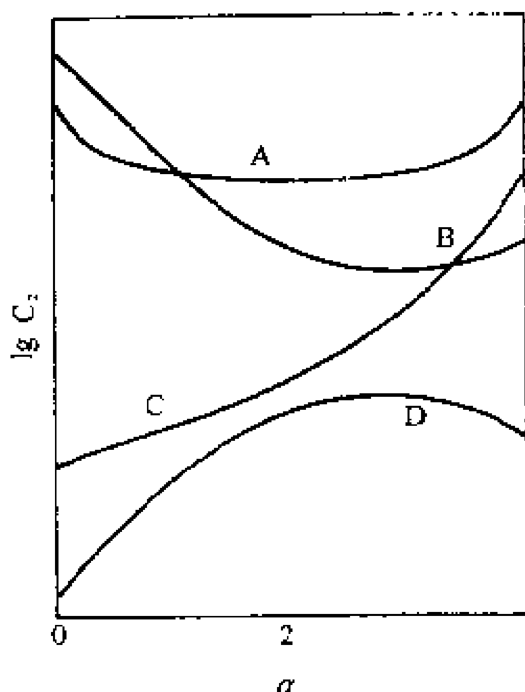


图 3-16　表面张力降低效应的协合与负协合作用

A、B —为协合作用；C —无协合作用；D —负协合作用

（三）混合胶束结构中的协合与负协合作用

这里讨论的是这样两种情况，即在水介质中，两种表面活性剂按任何比例混合时的 CMC 小于两种表面活性剂单独使用时的 CMC 时表面活性剂之间的协合作用；以及当混合物的 CMC 大于两种表面活性剂中任何一个 CMC 时的负协合作用。这两种作用从图 3-15 可以看出。Hua 和 Rosen[44,45]给出下面两种表面活性剂混合物，在混合胶束结构中协合与负协合作用条件的数学表达式

协合作用	负协合作用
1. β^M 必须为负值	1. β^M 必须为正值
2. $\lvert\beta^M\rvert > \lvert\ln(c_1^M/c_2^M)\rvert$	2. $\beta_M > \lvert\ln(c_1^M/c_2^M)\rvert$

在最大的协合与负协合作用点(即此时体系的 CMC 分别为最小或最大值)上,液相(为表面活性剂唯一的基底)中,表面活性剂 1 的摩尔分数 α^* 等于它在混合胶束中的摩尔分数 $x_1^{M,*}$,并给出下列关系式

$$\alpha^* = \frac{\ln(c_1{}^M / c_2{}^M) + \beta^M}{2\beta^M}$$

混合物的最小或最大 CMC 为

$$c_{12,\min(\max)}^m = c_1{}^m \exp\left\{\beta^M\left[\frac{\beta^M - \ln(c_1{}^m / c_2{}^m)}{2\beta^M}\right]^2\right\}$$

图 3-17 给出某些二元表面活性剂混合物在混合胶束结构中的协合作用。

(四)降低表面或界面张力效率的协合与负协合作用

对二元表面活性剂混合物,当在它的 CMC 时所达到的表面(或界面)张力(σ_{12}^{CMC})低于两种单一表面活性剂的 CMC 所对应的表面(或界面)张力(σ_1^{CMC}、σ_2^{CMC}) 时,存在表面(或界面)张力降低效率方面的协合作用;当 σ_{12}^{CMC}高于 σ_1^{CMC} 和 σ_2^{CMC} 时,为该类型的负协合作用。图 3-18 给出的 σ — lg$c$ 曲线证明了表面张力降低效率的协合与负协合作用。发生表面张力降低效率的协合与负协合作用的条件是

协合作用	负协合作用
1. $\beta^\sigma - \beta^M$ 必须为负值	1. $\beta^\sigma - \beta^M$ 必须为正值
2. $\lvert\beta^\sigma - \beta^M\rvert > \left\lvert \ln \dfrac{c_1{}^{0,CMC} c_2{}^0}{c_2{}^{0,CMC} c_1{}^0} \right\rvert$	2. $\beta^\sigma - \beta^M > \left\lvert \ln \dfrac{c_1{}^{0,CMC} c_2{}^0}{c_2{}^{0,CMC} c_1{}^0} \right\rvert$

式中,$c_1{}^{o,CMC}$, $c_2{}^{o,CMC}$分别代表表面活性剂 1 和 2 的摩尔浓度,并要求它们所对应的表面张力应等于任何一种混合物在其 CMC 时对应的表面张力。

从条件 1 可以看出,只有当水溶液-空气界面上混合膜中,两种表面活性剂之间的相互吸引强于液相中混合胶束的相互吸引

时，才会发生表面张力降低的协合作用；而当混合胶束中两种表面活性剂之间的吸引强于混合单分子膜时，体系中有可能发生负协合作用。

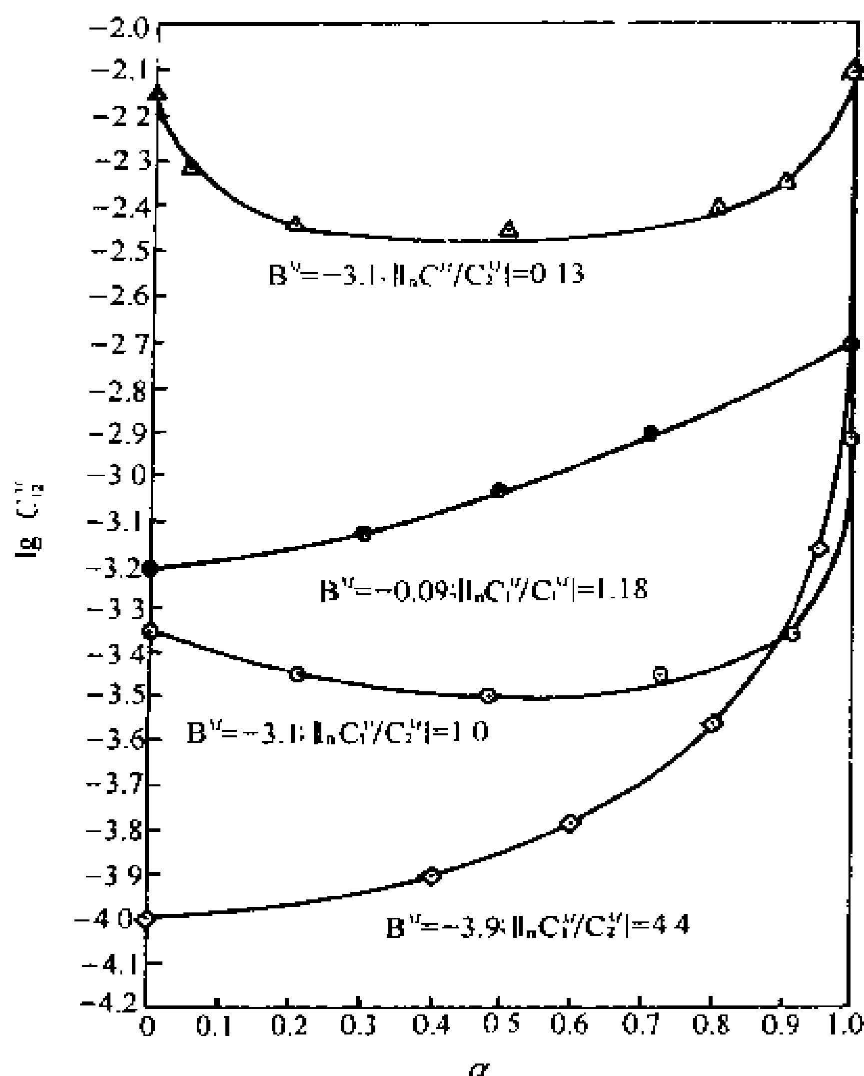


图 3-17　一些二元表面活性剂混合物在混合胶束形成中的协合(或负协和)作用；

□：25℃时 $C_{12}H_{25}SO_4Na/C_{12}H_{25}(OC_2H_4)_8OH$ 在水中混合后表现为无协合作用；

⊙：30℃时 $(C_{12}H_{25}SO_4)_2M/C_{12}H_{25}(OC_2H_4)_{49}OH$($M = Zn^{2+}, Mn^{2+}, Cu^{2+}, Mg^{2+}$)在水中混合后表现为协合作用

⊗：25℃时 $C_{10}H_{21}S(O)CH_3/C_{10}H_{21}(OC_2H_4)_3$ 混合后表现为无协合作用[46]。

△：25℃时 $C_{12}H_{25}SO_4Na/C_8H_{17}(OC_2H_4)_7OH$ 在水中混合后表现为协合作用[47]。

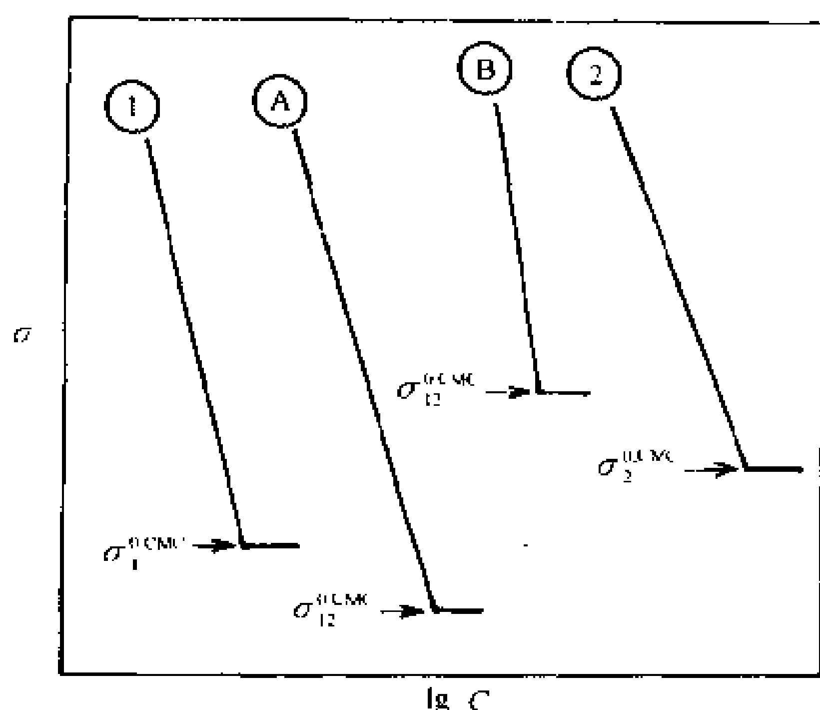


图 3-18　表面张力降低效率的协合与负协合作用

①—为纯表面活性剂 1;②—为纯表面活性剂 2;Ⓐ、Ⓑ—固定 σ 时 1 和 2 的混合物溶液表现出协合与负协合作用

通过 β^σ 和 β^M 值发现,物系可能表现出一种协合作用。那么,为了确定上述实验条件之中的 $c_1^{\sigma,CMC}$ 和 $c_2^{\sigma,CMC}$ 值,将具有较大 σ_{CMC} 值的表面活性剂的 σ — lg$c$ 曲线适当外推至 σ 值等于另一种具有较小 σ_{CMC} 表面活性剂的 σ_{CMC} 处,向下外延低于 CMC 最大斜率的线性(或近乎线性)部分;当忽略斜率的增加时,外延线上任何部分的浓度都趋于 CMC(见图 3-19)。此时,那些曲线被外推的表面活性剂的 $|\ln(c_1^{0,CMC}/c_2^{0,CMC})(c_2^M/c_1^M)|$ 等于 $\ln(c^{0,CMC}/c^M)$。

当由 β^σ 和 β^M 确定物系可能属于负协合作用后,由具有较大表面张力 σ_{CMC} 的表面活性剂的 σ_{CMC} 值,来确定具有较小 σ_{CMC} 值的表面活性剂的 CMC,见图 3-19(b)。此时存在 $|\ln(c_1^{0,CMC}/c_2^{0,CMC})(c_2^M/c_1^M)|$ 等于 $\ln(c^{0,CNC}/c^M)$。

在表面或界面张力降低效率的最大协合与最大负协合作用点上,混合界面层上的组成 $x_1^{*,E}$ 等于混合胶束的组成 $x_1^{M,*,E}$ ×

$a^{*,E}$，即 $x_1^{*,E} = x_1^{M,*,E} \times a^{*,E}$。在该点上液相(表面活性剂的唯一基底)中，表面活性剂 1 的摩尔分数，通过解得式(3-54)中 $x_1^{*,E}$ 的数值后，代入式(3-55)求得

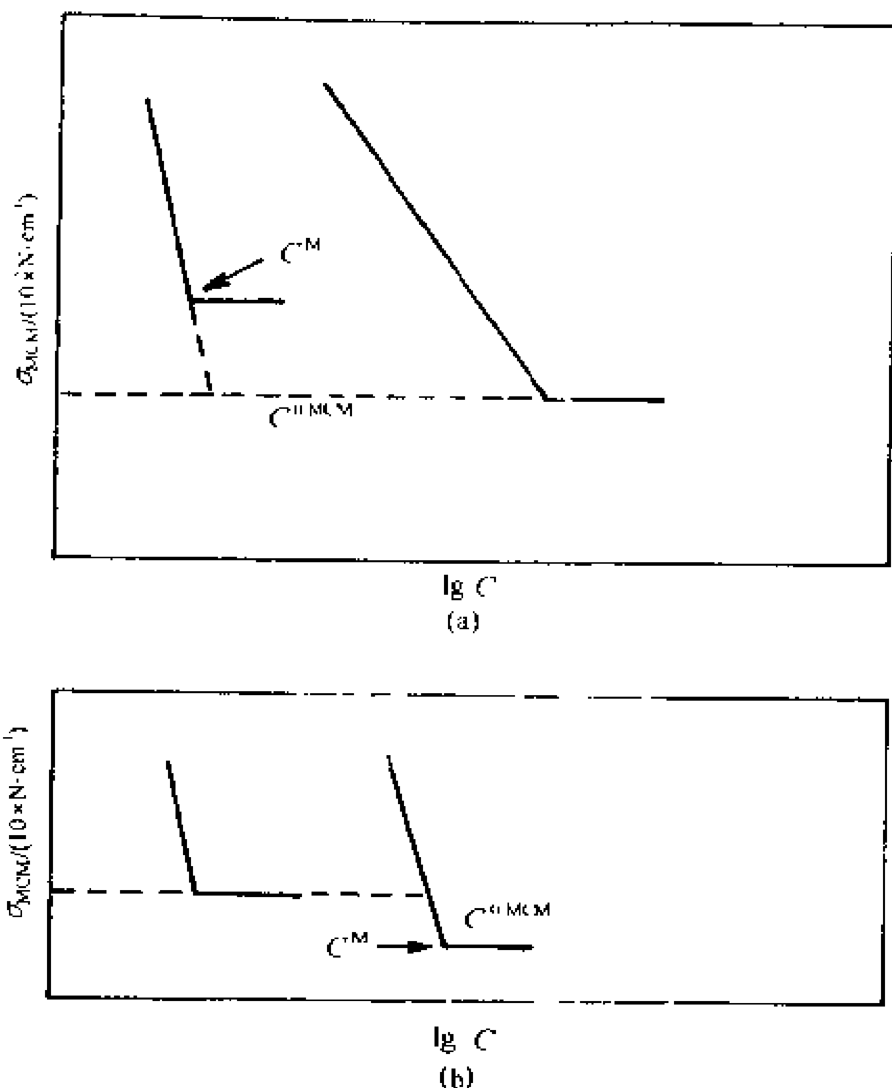


图 3-19 $[(c_1^{0,CMC}/c_2^{0,CMC})(c_2^M/c_1^M)]$值

(a)可能表现出协合作用的体系；

(b)可能表现出负协合作用的体系

$$\frac{\sigma_1^{0,CMC} - K_1(\beta^\sigma - \beta^M)(1 - x_1^*)^2}{\sigma^{0,CMC} - K_2(\beta^\sigma - \beta^M)(x_1^*)^2} = 1 \tag{3-54}$$

$$\alpha^{*,E}=\frac{(c_1{}^M/c_2{}^M)[x_1{}^*/(1-x_1{}^*)]\exp[\beta^M(1-2x_1{}^*)]}{1+(c_1{}^M/c_2{}^M)[x_1{}^*/(1-x_1{}^*)]\exp[\beta^M(1-2x_1{}^*)]} \tag{3-55}$$

式中，K_1、K_2 分别为表面活性剂 1 和 2 水溶液的 σ — $\lg c$ 曲线的斜率；α^{0,CMC_1}、σ^{0,CMC_2}分别是在它们各自的 CMC 时，表面活性剂 1 和 2 的表面或界面张力。

三、协合作用与表面活性剂的应用性能

混合表面活性剂的基本性质(包括在界面上形成混合单分子膜和在溶液中形成混合胶束)的协和作用与表面活性剂各种应用性能之间的关系，到目前为止，还是一个刚刚被研究的领域。其中还有很多问题有待解决。这里介绍部分实验观察到的现象和规律。

研究考察了关于商品十二烷基苯磺酸钠(LAS)与聚氧乙烯十二烷基醇硫酸盐混合物水溶液的一些应用。结果发现，这种混合物在水－橄榄油界面上，界面张力降低的功能中表现出协合作用。协合作用的程度随氧乙基基团数从 1 到 4 的提高而提高(图 3-20)。在 LAS－十二烷基硫酸钠的混合物中，由于醇的硫酸盐未被乙氧基化，没有观察到协合作用。这种混合物的协和作用在聚脂的润湿、橄榄油的乳化以及器皿或羊毛的洗涤过程中同样被观察到。观察在界面张力降低效率中的协合作用时发现，所有这些现象中具有的最大协合作用点所对应的几乎是同一个混合表面活性剂的摩尔比。

通过对在水介质中发泡的协合作用，以及该协合作用与混合表面活性剂两种基本性质之间的关系的研究发现，在发泡性能方面的协合(或负协合)作用与表面张力降低的效率的协合作用有关。对于二元表面活性剂混合物，当它将表面张力降至低于使用单一表面活性剂的表面张力时，显示出比单一表面活性剂高的初始泡高(见图 3-21)。当在表面张力降低中产生最大协合作用时，

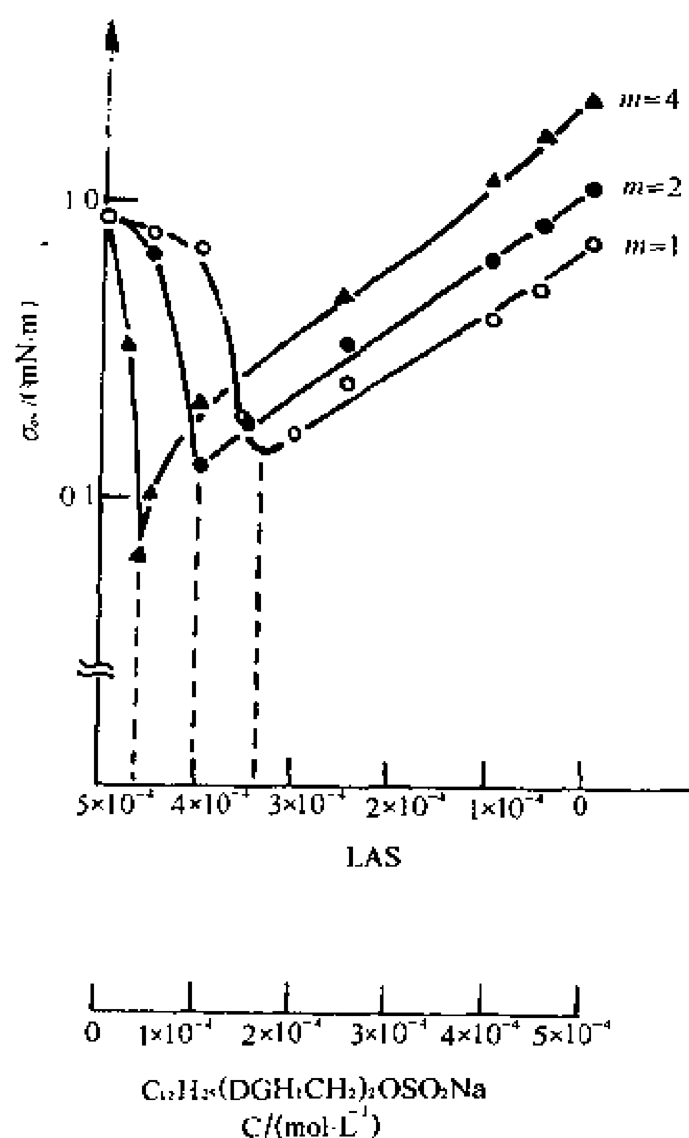


图 3-20　不同浓度 LAS/烷基硫酸盐混合物时橄榄油-水的界面张力

两种表面活性剂在几乎相同的摩尔比的情况下得到最大的泡高，而且这一比值与前面第三章第四节介绍的计算结果完全一致。

对于阴离子和阳离子表面活性剂的各种混合物，它们相互之间的作用强烈，并且在降低表面张力的性能、混合胶束的形成以及表面张力降低的效率等方面均表现出明显的协合作用。较高的表面张力降低的效率，使得它们的混合物在各种界面上具有良好的

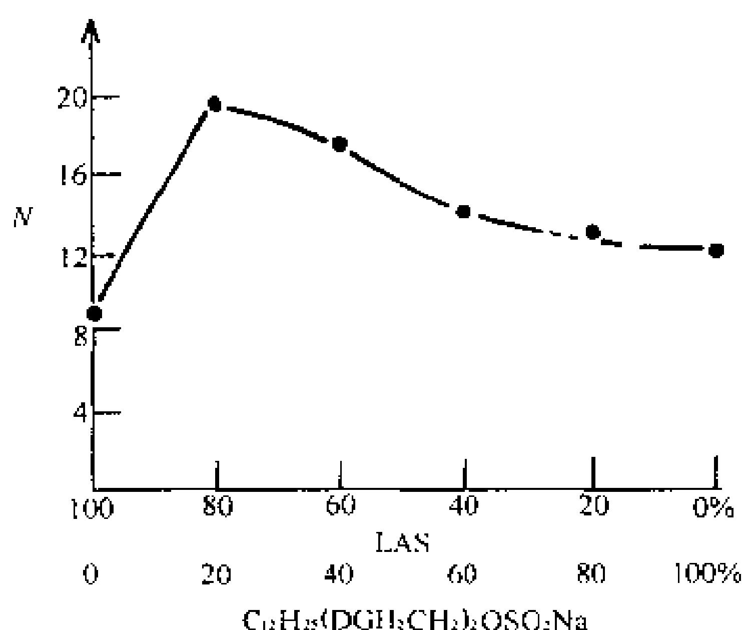


图 3-21 LAS/十二烷基二乙基硫酸盐混合物对餐具的清洗

润湿协合作用。例如，n－辛基硫化钠与溴化辛基三甲基胺的混合物，它们在水介质中作用非常强烈，而且对于石腊涂层的润湿效果比这些表面活性剂单独使用时要好得多。过氟代辛酸钠与溴化辛基三甲基胺混合物的水溶液，表现出上叙三种基本性质的协合使用，在煤油和 n－正更烷表面上迅速分散，而它们各自单独的水溶液却不具有这种性质。

在表面活性剂的混合物中，表面活性剂的结构与它们的增溶作用之间存在某种关系，这种关系可以用来提高或降低混合胶束的增溶作用。例如，由于十二烷基硫酸钠的加入，可以迅速降低商品 POE 非离子表面活性剂(如 $C_{12}H_{25}(OC_2H_4)_{23}OH$)的乳状液对 Butobar bitone 的增溶作用。Treiner[48]认为，这种现象是由于十二烷基硫酸钠与氧乙基基团在非离子表面活性剂胶束表面上的竞争引起的。另外，十二烷基硫酸钠与单棕榈酸山梨脂在水溶液中的混合物，对二甲基苯胺的增溶作用比单独使用两种中任何一种都好。Fukuda[49]在实验中观察到，阴离子表面活性剂与非离子表面活性

剂的摩尔比在9:1时，具有最大增溶作用。

在50℃时，对于等量的水和碳氢化合物的混合物，十四烷基溴化铵-辛烷基硫酸钠的增溶能力低于单独使用它们时的增溶能力，当表面活性剂的摩尔比为1:1时，增溶作用迅速降低。此处，两种表面活性剂之间起的是负协合作用。这可以通过Winsor比R的概念加以解释(见式6-8)

$$R = \frac{A_{CO} - A_{OO} - A_{ll}}{A_{CW} - A_{WW} - A_{hh}}$$

式中，A_{CO}和A_{CW}分别为每单位面积上表面活性剂(c)与油相(o)及水相(w)之间的作用强度，即促进另一液相的增溶作用；A_{OO}和A_{WW}分别代表在水相和油相中分子自身的作用强度，对抗对它们的增溶作用；A_{LL}和A_{hh}分别为疏水与亲水部分相互间作用，它们同样对抗增溶作用。当$R \ll 1$时，胶束溶解o多于w；当$R \gg 1$时，胶束对w的溶解迅速多于o；当$R \approx 1$时，由分母决定其性质，若分母较大，则对于w(或o)具有较大的增溶作用。Bourrel[50]指出，上述两种表面活性剂分子之间的作用在降低Winsor比R的分母中A_{CW}值的同时，也降低了增溶能力。

另有研究表明，两种表面活性剂之间的作用可以提高或降低它们在各种界面上的吸附。例如，将少量的(<20mol%)POE非离子表面活性剂加到阴离子表面活性剂十二烷基硫酸钠中，在低的表面活性剂浓度时，可以提高阴离子表面活性剂在碳上的吸附。当非离子与阴离子比提高时，这种作用被削弱，并且在1:1摩尔比时，阴离子表面活性剂几乎没有吸附。可以假设，在碳上吸附膜中包裹的POE非离子降低了吸附表面活性剂分子之间以及表面活性剂分子与负电荷的碳表面之间的电子排斥力。提高POE非离子浓度时，由于更多的表面活性剂的非离子的存在，使得阴离子从吸附膜上被取代。

在水溶液中，两种表面活性剂之间的相互作用所产生的发泡协合作用，以及降低在固体表面上的吸附作用，最先是在矿石的分

离中应用的。例如,烷基硫酸盐 – POE 非离子混合物表现出发泡的协合作用;它们之间的相互作用还导致在重石和方解石上吸附作用的降低,从而增强分离作用,并通过发泡过程回收重石[51]。

研究还发现,由于第二种表面活性剂的加入,可以大大改善去污能力。例如,用 POE 非离子取代部分 LAS,在水硬度 $>10^{-4}Ca^{2+}$ 的情况下,对于固体脂肪的加固压缩以及棉织物的去污作用均得到有效的改善。在 1:4 非离子 – LAS 比的条件下,用含 70%EO 的 $C_{12}\sim C_{14}$ 非离子在 37℃时,得到最佳的去污效果。据分析,这种 1:4 的非离子 – LAS 混合物的最佳去污作用是由于非离子起到胶束促进剂的作用,当 LAS 进入混合胶束中后,Ca^{2+} 由平衡离子束缚在胶束表面,因此降低了 $Ca(LAS)_2$ 形式在液相中的形成。另一方面,游离的 LAS 主要起到界面和混合物的去污作用。

第四章　界面电化学

带电界面的许多性质都起源于界面上的双电层结构。因此，扩散双电层理论作为这一章的基础，较详细地讨论了界面双电层的形成、结构以及有关的一些重要物理参数。这些参数中的 Zeta 电势，在界面电化学中起着重要的作用；本章以 Zeta 为主线，介绍并讨论了各种界面电动现象及其应用。作为带电固－液界面的电化学性质，应包括电极－电解质溶液部分，但考虑到它与胶体体系的联系程度，未作介绍。面将重点放在与胶体体系关系较大的带电界面性质的讨论上。

第一节　界面双电层

一、界面带电机理

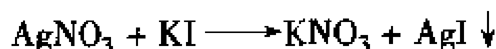
任何两个不同相的接触都会形成一个相界面，在其界面处又都会出现正、负电荷的分离(特殊条件除外)，从面导致界面区(约几个分子大小范围内)出现电势差，　即表现出界面带电现象。

界面带电的原因可以分成两个大的方面，其中之一是由于两个不同相的离子的亲合能不同；之二是由于两相的电子亲合能不同。第二个方面涉及更多的是固-固界面(例如金属-金属或金属-半导体等)，不在这里的讨论范围内。

当两相的离子的亲合能不同时，主要导致两种结果，即固体表面在电解质溶液中对某种离子的吸附以及晶格中某种离子的溶解。下面分别举例说明。

（一）离子吸附

在电解质溶液中，分散相的表面上往往会自动地吸附溶液中的某种离子，使粒子表面带电。这种吸附是有选择性的，即随吸附离子种类的不同出现带正电或负电。一般认为，这种吸附引起表面带负电的可能性比较大，因为通常阳离子比阴离子更容易溶剂化，而留在溶液中；阴离子溶剂化倾向比较小，因而被极化并留在固体表面上。另外一种情况是离子的选择性吸附，如 AgI 溶胶，其溶度积只有 1×10^{-10}，有极微量的溶解。此时溶液中某种离子稍有过剩就会被吸附而形成带有不同电荷的胶粒。AgI 溶胶的生成反应如下

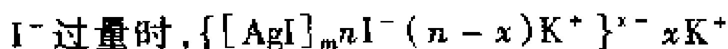


$$AgNO_3 + KI \longrightarrow KNO_3 + AgI\downarrow$$

AgI 粒子表面容易吸附 Ag^+ 或 I^- 离子，而对 K^+ 和 NO_3^- 离子的吸附就很弱。这是因为 AgI 晶粒表面上容易继续形成结晶格子的离子，至于 AgI 粒子带电性质，取决于中 Ag^+ 或 I^- 离子的过量情况，其结构式分别为



Ag^+ 过量时，$\{[AgI]_m nAg^+(n-x)NO_3^-\}^{x+}xNO_3^-$



I^- 过量时，$\{[AgI]_m nI^-(n-x)K^+\}^{x-}xK^+$

上述规则称为 Fajans 规则。

对于一些非离子型晶体，吸附离子种类的判别方法，可以通过 Lippmann 方程（该方程将在本章第三节中详细介绍）得到

$$-\frac{d\sigma}{d\Psi} = e(\Gamma_2^+ - \Gamma_2^-) \quad (4\text{-}1)$$

式中，Γ_2^+，Γ_2^- 分别为正、负离子的表面过剩；$d\sigma/d\Psi$ 是表面张力随外加电场的变化率；e 是电子电荷。

由式 4-1 可以看出，通过实验测得 $d\sigma/d\Psi$（详见本章第三节），即可判别给定体系中表面的带电情况。如：

（1）当 $d\sigma/d\Psi > 0$（即界面张力随外加电场的增大面增加）时，$\Gamma_2^- > \Gamma_2^+$，负离子吸附量大于正离子的吸附量，固体表面带负

电。

(2)$d\sigma/d\Psi<0$(即界面张力随外加电场的增大而变小),则$\Gamma_2^- < \Gamma_2^+$,吸附正离子的量大于吸附负离子的量,固体表面带正电。

(3)$d\sigma/d\Psi=0$(界面张力不随外加电场的变化而变化),$\Gamma_2^+ = \Gamma_2^-$,固体表面不带电。

实验测定$d\sigma/d\Psi$的电毛细现象将在第四章中介绍。

(二)电离作用

有些溶胶粒子本身就是一个可以解离的大分子,例如蛋白质分子,其羧基或胺基在水中解离成$-COO^-$或$-NH_3^+$,当pH值较低时,整个体系带正电;pH值较高时,则带负电。

又如溶胶也有类似的情况。硅胶是许多SiO_2分子的聚集体。胶粒表面SiO_2分子与水作用,并生成弱电解质,弱电解质在水中的电离,使硅胶粒子表面带负电荷,即



$$SiO_2 + H_2O \longrightarrow H_2SiO_3 \rightleftharpoons SiO_3^{2-} + 2H^+$$

其胶团结构可写为



$$\{[SiO_2]_m\ nSiO_3^{2-}\ 2(n-x)H^+\}^{2x-}\ 2xH^+$$

二、扩散双电层理论

双电层的雏形是Helmholtz最早提出的平板电容器模型(如图4-1所示)。该模型假设表面电荷密度σ与两平面间距离δ成反比,即

$$\sigma = \frac{\varepsilon}{4\pi\delta}\Psi_0 \tag{4-2}$$

式中,Ψ_0为界面电势;ε为介质的介电常数。

Gouy和Chapman在Helmholtz模型的基础上提出了扩散双电层理论。扩散双电层理论模型要点如下:

(1)界面为无限大平面,在平面上电荷分布均匀;

(2)将扩散层中的离子视为点电荷,并服从Boltzmann分布;

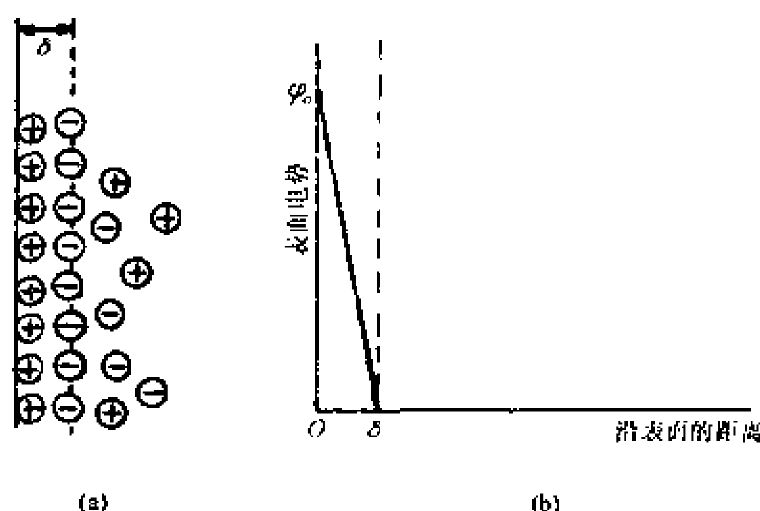


图 4-1　电解质溶液浓度和离子价数对双电层电势的影响

(3)溶剂的介电常数在扩散双电层中处处相等；

(4)正、负离子所带电荷数相等，整个体系为电中性。

设固体表面带正电荷，表面电势为 Ψ_0，则同号离子与异号离子的分布在图 4-1a 中给出。同时，两种离子的浓度分布以及由它引起的电势分布分别由图 4-1b 和图 4-2 给出。在切动面上的电势 ζ 称为电动电势或 Zeta 电势，它的性质与应用将在本章第二节中介绍，由 Goay-Chapman 扩散双电层模型得出如下结果。

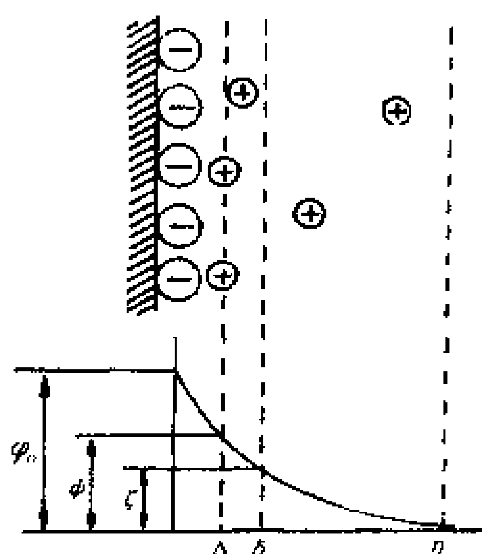


图 4-2　Goay-Chapman 双电层的结构和电势随距离的变化

(一)空间电荷密度分布(ρ)

在固体表面空间任何一点，某离子的势能为 $Ze\Psi$，其中 Z 为离子的价数，Ψ 为该点的电势。如前所述，该点离子的几率分布服从 Boltzmann 分布，因此正负离子在固体表面附近的分布可分别表示为

$$n^- = n_0\exp(Ze\Psi/kT), \quad n^+ = n_0\exp(-Ze\Psi/kT) \quad (4\text{-}3)$$

虽然远离表面处 $n^+ = n^-$，但在靠近表面处反号离子的浓度超过同号离子，因此存在净电荷。在任何一点的净电荷密度 ρ 为

$$\rho = Ze(n^+ - n^-) \quad (4\text{-}4)$$

将式(4-3)代入式(4-4)得

$$\rho = Zen_0[\exp(-Ze\Psi/kT) - \exp(Ze\Psi/kT)] = 2n_0Ze\mathrm{sh}(Ze\Psi/kT) \quad (4\text{-}5)$$

式(4-5)即为固体表面附近的电荷密度分布公式

(二)电势分布($\Psi(x)$)

若电荷分布是连续的，每个电荷质点代表一个离子，那么在指定点上的电势 Ψ 与该点的电荷密度的关系服从 Poisson 公式

$$\nabla^2\Psi = -4\pi\rho/\varepsilon \quad (4\text{-}6)$$

式中，∇^2 为 Laplace 算符$(\partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2 + \partial^2/\partial z^2)$

将式中(4-5)代入式(4-6)得

$$\nabla^2\Psi = (8\pi n_0 Ze\Psi/\varepsilon kT)\mathrm{sh}(Ze\Psi/kT) \quad (4\text{-}7)$$

假设 $kT \ll Ze\Psi$，式(4-7)中各指数项展开级数，并取一级近似，得

$$\nabla^2\Psi = 8\pi n_0 Z^2e^2\Psi/\varepsilon kT = \kappa^2\Psi \quad (4\text{-}8)$$

$$\kappa^2 = 8\pi n_0 Z^2e^2\Psi/\varepsilon kT = 8\pi N_0 cZ^2e^2\Psi/\varepsilon kT \quad (4\text{-}9)$$

式中，N_o 为 Avogadro 常数；c 为体积摩尔浓度。

根据 Gouy-Chapman 的扩散双电层理论，Ψ 只是与表面垂直距离 x 的函数，并设

$$\gamma = Ze\Psi/kT, \quad \gamma_0 = Ze\Psi_0/kT \quad (4\text{-}10)$$

结合式(4-3)、(4-5)和(4-6)可得

$$\frac{d^2\gamma}{dx^2} = \kappa^2\mathrm{sh}\,\gamma \quad (4\text{-}11)$$

应用边界条件，当 $x = \infty$ 时，$\gamma = 0$ 以及 $d\gamma/dx = 0$，对式(4-11)积分，得

$$\frac{d\gamma}{dx} = -2\kappa\mathrm{sh}(\gamma/2) \quad (4\text{-}12)$$

再使用边界条件,当 $x=0$ 时,$\gamma=\gamma_o$,积分得

$$e^{\gamma/2}=\frac{e^{\gamma_0/2}+1+(e^{\gamma_0/2}-1)e^{-\kappa x}}{e^{\gamma_0/2}+1-(e^{\gamma_0/2}-1)e^{-\kappa x}} \tag{4-13}$$

对于 $\gamma_0\gg1$,并且 $x\ll1/\gamma$,式 4-13 化为

$$\Psi=(4kT/Ze)e^{-\kappa x} \tag{4-14}$$

当 $\gamma_o\leqslant1$(对于一价离子,在室温下,$\Psi_0\leqslant25$mv 满足此条件)时,式(4-13)可化简为

$$\Psi=\Psi_0e^{-\kappa x} \tag{4-15}$$

式(4-15)适用于低电势下,距离固体表面为 x 的电势分布情况。

(三)固体表面的电荷密度(σ)

根据电中性的原则,固体表面上的电荷数与在扩散双电层内的异号电荷数相等。所以固体单位面积上的电荷数,等于从固体表面到无穷远时,在液相内部(体相)那部分体积中反离子数,因此

$$\sigma=-\int_0^\infty\rho\mathrm{d}x \tag{4-16}$$

将式(4-6)代入上式,得

$$\sigma=\left(\frac{\epsilon}{4\pi}\right)\int_0^\infty\left(\frac{\mathrm{d}^2\Psi}{\mathrm{d}x^2}\right)\mathrm{d}x=-\left(\frac{\epsilon}{4\pi}\right)\left(\frac{\mathrm{d}\Psi}{\mathrm{d}x}\right)_{x=0} \tag{4-17}$$

由式(4-11)得到$(\mathrm{d}\Psi/\mathrm{d}x)_{x=0}$代入上式可得

$$\sigma=(2n_0\epsilon kT/\pi)^{1/2}\mathrm{sh}(\gamma_0/2) \tag{4-18}$$

当 $\gamma_o\leqslant1$ 时,上式化为

$$\sigma=\epsilon\kappa\Psi_0/4\pi \tag{4-19}$$

上式即为表面电势小于 25mv 时,固体表面的电荷密度分布公式。

(四)κ 值的物理意义

式(4-19)与(4-2)相比较,$1/\kappa$ 相当于 Helmholtz 平板电容器模型的厚度 δ。所以常将 $x=1/\kappa$ 作为扩散双电层的有效厚度,简称双电层厚度。

由式(4-9)可知，当各离子所带电荷数目不同时，则有

$$\kappa = [(4\pi N_0 e^2/\epsilon kT)\sum c_i Z_i^2]^{1/2} \tag{4-20}$$

式中，$\sum c_i$ 为溶液中 i 种离子的总浓度。

对于25℃时，同价离子的水溶液，式(4-20)可简化为

$$\kappa = 0.328\times10^{10}\times(c_i Z_i)^{1/2}\mathrm{m}^{-1}$$

其中，c_i 内第 i 种离子的浓度，$\mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$

根据上式的条件，将电解质溶液的不同浓度或价数代入该式，求得 k 值，再将结果代入式(4-15)，数据作图4-3。从图4-3a可以看出，对于1－1价型的电解质溶液，电解质浓度越大，电势随距离下降越快。κ 值越大，即扩散双电层的厚度越薄；而图4-3b说明，在给定浓度时，双电层的厚度随价数的增加而下降的情况。

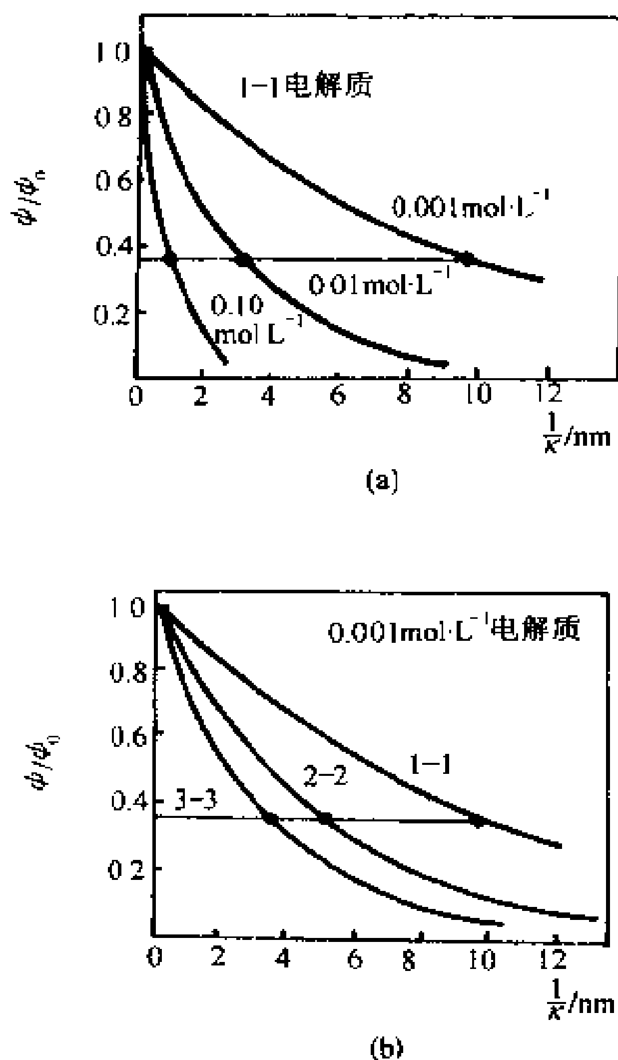


图4-3 在给定 Ψ_0 时电解质的浓度和价数对扩散双电层的影响

三、双电层的内部结构

如上所述，Gouy-Chapman扩散双电层理论不仅成功地说明了在扩散双电层空间电荷区的电荷分布、电势分布，也对于电解质的价数、浓度与电势及双电层厚度的定量关系进行了分析，结果与许多实验事

实相符；由此得出的表面电荷密度与表面电势之间的关系，如图 4-4 所示，但它对一些特性吸附现象（图 4-6）的解释却显得无能为力。

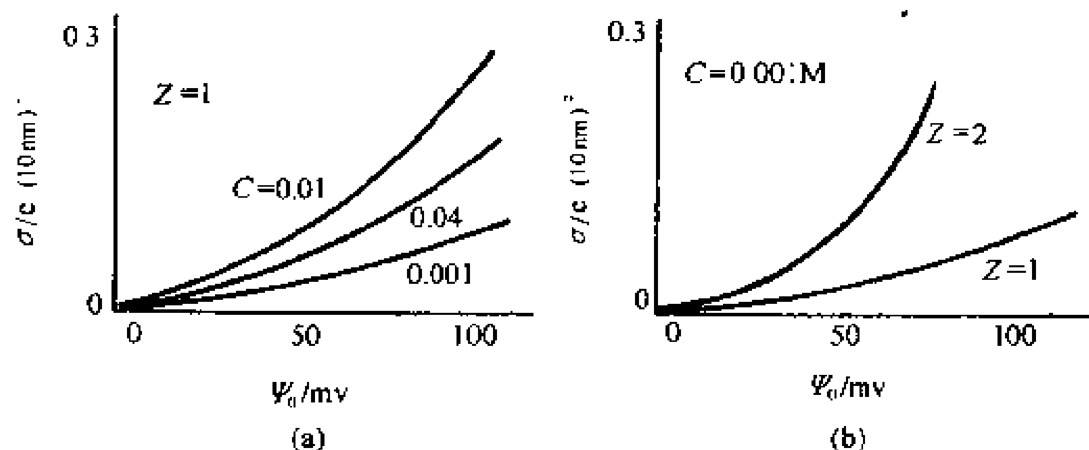


图 4-4　不同浓度和价数的电解质溶液的 $\sigma \sim \Psi_0$ 图

究其原因，问题的关键在于点电荷的假设忽略了离子本身的体积。为此，Stern 提出将表面附近的区域分为二部分（见图 4-5），一部分包括表面上的一层离子，形成一个内部的紧密双电层，称 stern 层；另一部分，则包括扩散的 Gouy 层。若设 σ_0 为表面上可占据的位置数，当全部被占据时，其电荷密度为 σ_0，二者之间的关系为

$$\sigma_0 = Zes_0$$

当实际上占据的位置为 S_S 时，其电荷密度 σ_S 为

$$\sigma_S = Zes_S$$

由此可以得出，已占据和未占据的位置之比为

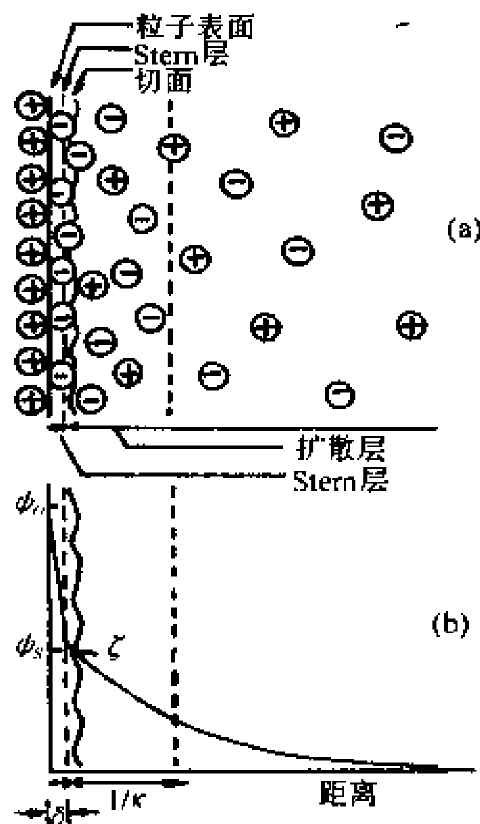


图 4-5　Stern 双电层结构示意图

$$\sigma_S/(\sigma_0 - \sigma_S)$$

Stern 认为该比值服从 Boltzmann 分布，即

$$\sigma_S/(\sigma_0 - \sigma_S) = N_S \exp(-(Ze\Psi_S + \phi)/kT) \qquad (4\text{-}21a)$$

式中，Ψ_S 为紧密层与扩散层之间的界面电势，称为 Stern 电势；ϕ 为任何附加化学势，N_S 是溶质的摩尔分数。因此，紧密层的电荷密度可写为

$$\sigma_S/\sigma_0 = [N_S \exp(-(Ze\Psi_S + \phi)/kT)]/[1 + N_S \exp(-(Ze\Psi_S + \phi)/kT)] \qquad (4\text{-}21\ b)$$

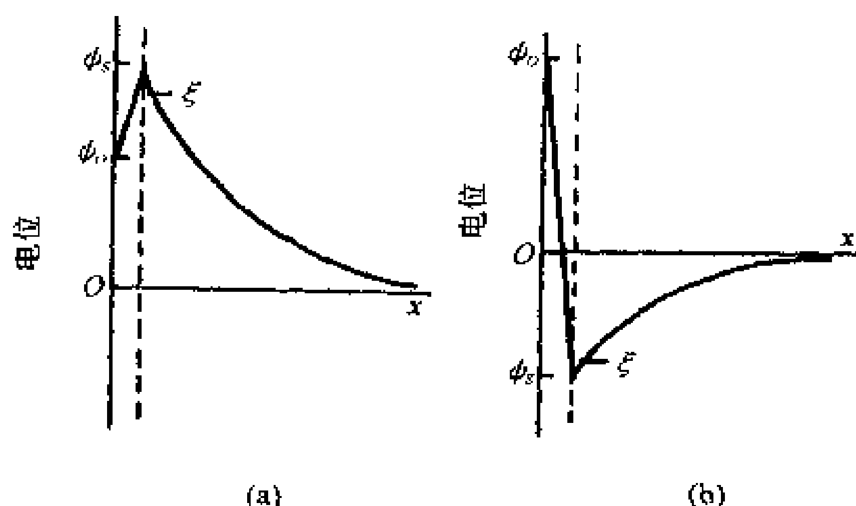


图 4-6　吸附同号表面活性剂离子(a)和
吸附异号表面活性剂离子或高价异号离子(b)的电荷变化

对于电势不很大的稀溶液，上式分母中 $N_S \exp(-(Ze\Psi_S + \phi)/kT) \ll 1$，式(4-21b)可简化为

$$\sigma_S/\sigma_0 = N_S \exp(-(Ze\Psi_S + \phi)/kT) \qquad (4\text{-}21\ c)$$

将 Stern 层与固体表面当作一平板电容器，其厚度为 δ，介电常数是与体相溶剂介电常数不同的局部介电常数 ε'，固体粒子表面上的电荷密度 σ_S 为

$$\sigma_S = \frac{\varepsilon'}{4\pi\delta}(\Psi_0 - \Psi_S) \qquad (4\text{-}22)$$

Stern(紧密)层之后，Gouy 层中的电荷密度分布 σ_G 同样服从 Gouy-Chapman 的扩散双电层模型，只是其中的 Ψ_0 用 Ψ_S 代替。$\sigma = \sigma_S$

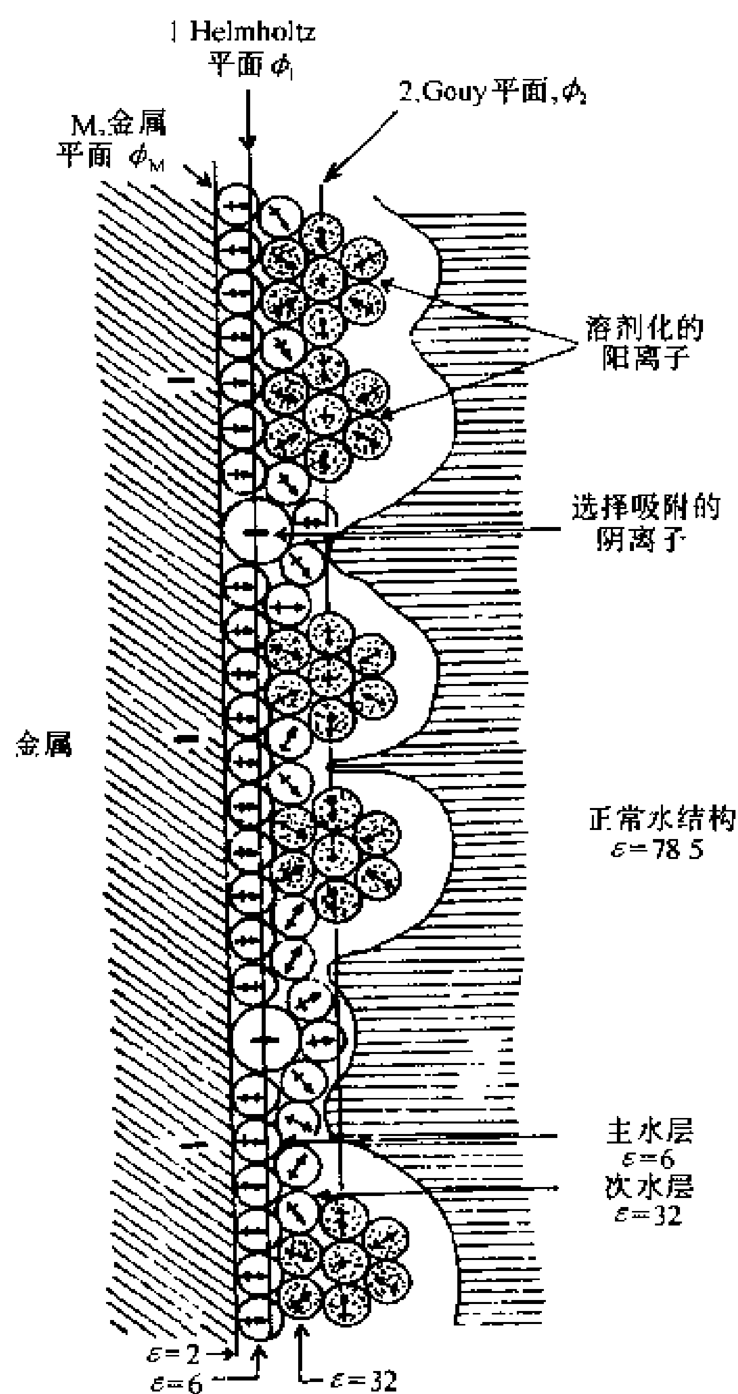

1 Helmholtz
平面 ϕ_1
2.Gouy 平面, ϕ_2
M,金属
平面 ϕ_M
溶剂化的
阳离子
选择吸附的
阴离子
金属
正常水结构
ε=78.5
主水层
ε=6
次水层
ε=32
ε=2
ε=6
ε=32

图 4-7　双电层详细模型

$+\sigma_G$ 代表了总的表面电荷密度。而总的电容则为

$$1/c = 1/c_s + 1/c_G \tag{4-23}$$

由于 Stern 层内的吸附作用不仅包括静电引力，还包括 van der Waals 力。实验表明，离子越大，越容易被吸附；离子水化能力越强，越不易被吸附。有些外加离子虽与固体表面带有相同的电荷，但它们之间的 van der Waals 引力足以克服静电排斥力，结果这些同号离子进入 Stern 层，使得在 Stern 层内电势随距离的增加而增加，如图 4-6a。当固体表面与一些高价或多价的表面活性剂离子之间发生强的选择性吸附时，由于更多的异号离子进入 Stern 层，甚至可以改变固体表面电势的符号，见图 4-6b 所示。

Bockris[52]等人提出的双电层的精细模型，目前已被普遍接受，如图 4-7 所示，此例界面带负电荷，在界面上，除异号离子的吸附外，还可以有化学吸附和同号离子的吸附；该模型包括内 Helmholtz 平面，Stern 层以及外 Helmholtz 平面等。

第二节　关于 Zeta 电势

一、电动现象与 Zeta 电势

带电界面与体相溶液之间的相对运动分为两种形式。一种是在电场作用下，带电界面与液相之间的相对运动，如电泳和电渗；另一种是带电界面与液体之间的相对运动诱导出的电场，如流动电势和沉降电势。这四种现象统称为电动现象。电动现象的一个共同特点是都涉及带电界面与体相溶液之间的相对运动，相对运动的位置又都发生在带电界面的切动面上，在切动面上的电势称为 Zeta 电势。

Zeta 电势的数值取决于切动面的位置，而切动面的位置又与测定方法、测定条件以及带电界面的性质有关。例如，当带电固体表面所固定的液层较厚，扩散双电层的厚度 κ^{-1}值较小时，Zeta 电

势较低;而当带电固体表面固定的液层较薄,κ^{-1}值较大时,Zeta 电势较高。由于在四种电动现象中,研究最早,应用最广的是电泳,所以,这里以电泳为主体介绍电动现象中的 Zeta 电势。

(一)电泳

带电粒子在外电场作用下的移动速度与 Zeta 电势有关,而这一关系除了受粒子本身性质影响外,还受介质性质的影响。如果固体是一个半径为 R 的球形不导电粒子,按照双电层理论,则在粒子外形成了厚度为 κ^{-1}的双电层。描述球形粒子的大小可以用一无因次量 κR 来表示,这一数值实为球形粒子半径与双电层厚度的比率。其值的大小直接影响到粒子周围的流线(如果在外电场作用下,则为电力线)形状。图 4-8 描述了两个极限情况,图 4-8a 表示小 R 值时的情况。无论是双电层厚度很大或是粒子半径很小都会导致小 R 值。此时带电粒子可以看作是点电荷,它不会影响流线形状的变化;图 4-8b 表示大 R 值时的情况,双电层厚度很小或者粒子半径很大都会导致这种情况的出现。此时流线形状发生变化,如果 R 值足够大,则可以有效地看作平面来处理。下面分别讨论上述两种极限情况讨论。

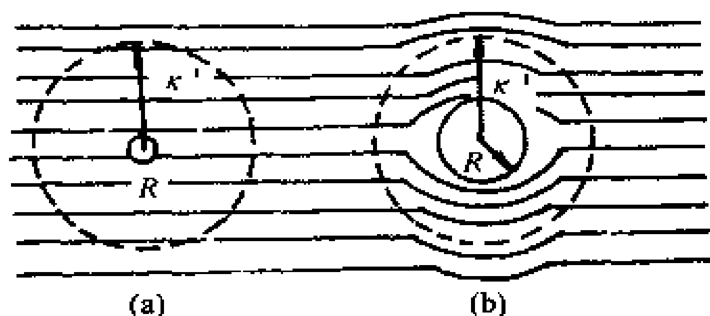


图 4-8　在电场中双电层厚度为 κ^{-1},半径为 R 不导电粒子周围流线的形状

(a)κR 很小;(b)κR 很大

1. κR 值较小时的 Zeta 电势

通常当 $\kappa R < 0.1$ 时,球形粒子可以看作点电荷处理,且电力

线不受影响。设半径为 R 的球形粒子所带净电荷为 q，在电场强度为 E 时，受到电场力 qE 的作用。当粒子受到这一力的作用后，产生一加速运动，随运动速度的增加，所受到的粘滞阻力也增大，达到电场力和粘滞阻力相等时，粒子以恒定速度 V_E 运动。设球形粒子在液体中运动所受到的阻力服从 Stocks 定律，粘滞阻力为 $6\pi\eta RV_E$。当它们达到平衡时有

$$qE = 6\pi\eta RV_E \tag{4-24}$$

若以 U_E 表示单位电场强度下粒子的运动速度，这一速度称为粒子的电化学淌度，则有

$$U_E = \frac{V_E}{E} = \frac{q}{6\pi\eta R} \tag{4-25}$$

式中，电场强度 E 为单位电极距离的电场，其量纲为 $V \cdot m^{-1}$。对简单离子来说，约为 $10^{-8} m^2 \cdot v^{-1} \cdot s^{-1}$。Zeta 电势是滑动面上的电势，它可以近以地看作是二种电势相互作用的结果。例如，一种是电动单元(对胶体物系来说就是胶粒)带的正电量 $+q$ 所产生的电势；另一种是电层中可移动部分，即扩散层带的负电量 $-q$ 所产生的电势。如图 4-9 表示。

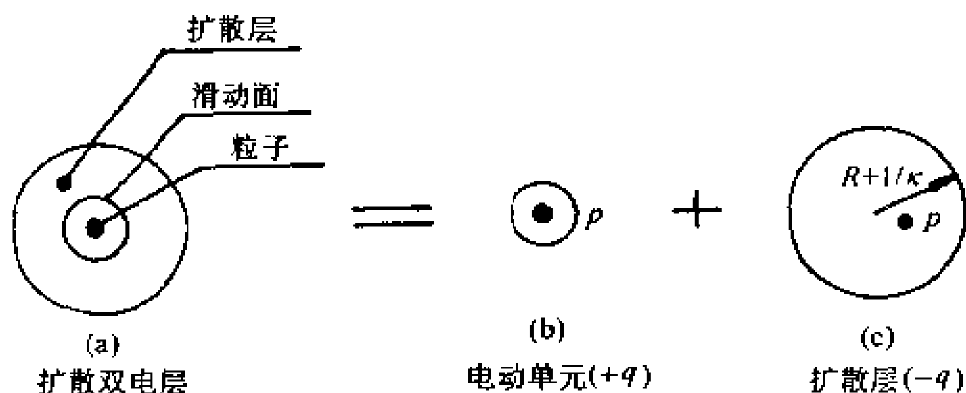


图 4-9　扩散双电层的剖析示意图

图 4-9(a)为固体球形粒子完整扩散双电层模型。在切动面 P 点上的电势即为 Zeta 电势。从 P 点所受的静电场作用来看，它可以认为是由图 4-9(b)和图 4-9(c)两种情况所构成。在图 4-9(b)情况中，P 点落在电量为 $+q$ 的球面上。按静电学理论，在 P

点所生的电势ϕ_b为

$$\phi_b = \frac{q}{4\pi\varepsilon R} \tag{4-26}$$

在图 4-9c 的情况中，P 点落在半径为$(R + 1/\kappa)$的球体之中。按静电学理论，在带电量为 $-q$ 的球体中的电势ϕ_c应为

$$\phi_c = \frac{-q}{4\pi\varepsilon(R + 1/\kappa)} \tag{4-27}$$

所以在扩散双电层中，P 点的电势(即 Zeta 电势)应为

$$\zeta = \phi_b + \phi_c = \frac{q}{4\pi\varepsilon R} + \frac{-q}{4\pi\varepsilon(R + 1/\kappa)} = \frac{q}{4\pi\varepsilon(1 + R/\kappa)} \tag{4-28}$$

因 $R\kappa$ 值很小，故有 $1 + R\kappa \cong 1$，所以

$$\zeta = \frac{q}{4\pi\varepsilon R} \tag{4-29}$$

将式(4-29)中 q 值代入式(4-25)中，得

$$U_E = \frac{\zeta\varepsilon}{1.5\eta} \tag{4-30}$$

该式称为 Huckel 公式。实践证明，对于球形粒子，当 $R\kappa < 0.1$ 时 Huckel 方程是适用。

2. $R\kappa$ 值较大时的 Zeta 电势

对于粒子半径较大，双电层厚度较薄，即 $R\kappa > 100$ 时，可以近以看作平面处理。在平行于固体表面方向施一电场，其电场强度为 E。此时，固液界面在切动面处发生相对位移。粒子的运动速度恒定，它们所受到的静电力 F_1 和由于相对运动所产生的磨擦力 F_2 相等。假设固-液界面面积为 A，在距离固体切动面 x 处，厚度为 $\mathrm{d}x$，电荷密度为 r 的一液层所受到的静电力为

$$F_1 \approx E\mathrm{d}q = EA\rho\mathrm{d}x \tag{4-31}$$

将(4-6)式的 ρ 值代入上式，并考虑到只存在于 x 方向上的扩散，得

$$F_1 = -EA\varepsilon\left(\frac{\mathrm{d}^2\Psi}{\mathrm{d}x^2}\right)\mathrm{d}x \tag{4-32}$$

另外，距切动面 x 处的摩擦力为 $\eta A(\mathrm{d}v/\mathrm{d}x)_x$，而距切动面$(x +$

$\mathrm{d}x$)处的磨擦力为 $\eta A(\mathrm{d}v/\mathrm{d}x)_{(x+\mathrm{d}x)}$，所以距离为 x，厚度为 $\mathrm{d}x$ 液层所受到的磨擦力为

$$F_2 = \eta A\left(\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}x}\right)_{x+\mathrm{d}x} - \eta A\left(\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}x}\right)_x \tag{4-33}$$

因为

$$\left(\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}x}\right)_{x+\mathrm{d}x} = \left(\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}x}\right)_x + \left(\frac{\mathrm{d}^2 v}{\mathrm{d}x^2}\right)\mathrm{d}x \tag{4-34}$$

将式(4-34)代入式(4-33)并整理得

$$F_2 = \eta A\left(\frac{\mathrm{d}^2 v}{\mathrm{d}x^2}\right)\mathrm{d}x \tag{4-35}$$

当作用力达到平衡时，静电力与磨擦力相等，即 $F_1 = F_2$

$$-EA\varepsilon\left(\frac{\mathrm{d}^2\Psi}{\mathrm{d}x^2}\right)\mathrm{d}x = \eta A\left(\frac{\mathrm{d}^2 v}{\mathrm{d}x^2}\right)\mathrm{d}x \tag{4-36}$$

对上式作不定积分，可得

$$-E\varepsilon\left(\frac{\mathrm{d}\Psi}{\mathrm{d}x}\right) = \eta\left(\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}x}\right) + C \tag{4-37}$$

式中，$\mathrm{d}v/\mathrm{d}x$ 为速度梯度；$\mathrm{d}\Psi/\mathrm{d}x$ 为电势梯度；C 为积分常数，它可以通过下面的边界条件求得，即当 $x=\infty$ 时，$\mathrm{d}\Psi/\mathrm{d}x=0$ 及 $\mathrm{d}v/\mathrm{d}x=0$，故 $C=0$。由此对式(4-37)再进行定积分，当与固体表面的距离为从切动面到双电层外层处，相应的电势变化为 ζ 至 0，速度变化为由 0 至 V_E，故有

$$-E\varepsilon\int_0^{\zeta}\mathrm{d}\Psi = \eta\int_{V_E}^{0}\mathrm{d}V$$

所以

$$-E\varepsilon\zeta = \eta V_E \tag{4-38}$$

若以粒子的电化学淌度 U_E 代替移动速度 V_E，则式(4-38)可写为

$$U_E = \frac{\zeta\varepsilon}{\eta} \tag{4-39}$$

此式称为 Smoluchowski 公式，它适用于 $R\kappa > 100$ 的情况。

比较 Huckel 公式和 Smoluchowski 公式可以看出，带电粒子的电化学淌度用一通式表示如下

$$U_E = C\frac{\zeta\varepsilon}{\eta} \tag{4-40}$$

式中，C 是与 $R\kappa$ 数值有关的常数，当 $R\kappa < 0.1$ 时，$C = 1/1.5$；$R\kappa > 100$ 时，$C = 1$；而当 $0.1 < R\kappa < 100$ 时，$C = f(R\kappa)/1.5$，即

$$U_E = \frac{\zeta\varepsilon}{1.5\eta}f(R\kappa) \tag{4-41}$$

上式称为 Herny 公式，其 $f(R\kappa)$ 为一复杂函数，具体表达如下

$$f(R\kappa) = 1 + \frac{1}{16}(R\kappa)^2 - \frac{5}{48}(R\kappa)^3 - \frac{1}{96}(R\kappa)^4 + \frac{1}{96}(R\kappa)^5 - \left[\frac{1}{8}(R\kappa)^4 - \frac{1}{96}(R\kappa)^6\right]\exp(R\kappa)\int_{\infty}^{R\kappa}\frac{\exp(-t)}{t}\mathrm{d}t \tag{4-42}$$

Herny 公式在推导过程中，考虑到由于扩散双电层中的离子在电场作用下也要移动，并影响双电层有效粘度这一电泳阻滞作用，以及由于双电层运动落后于质点的松弛效应，作出了双电层结构既符合 Gouy-Chapman 模型，又不会因外加电场而变形，以及粒子是不导电的球体假设。

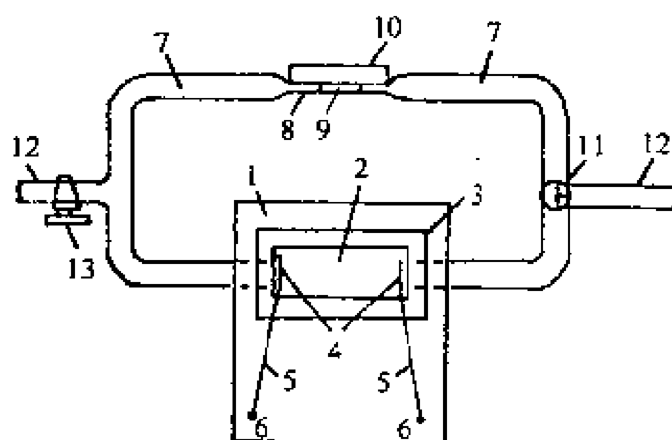


图 4-10 开放形液槽式微量电泳仪示意图

1—透明玻璃架；2—长方形实验池；3—盖玻璃；4—电极；5—导线；6—接外电源的接线柱；7，12—玻璃管；8—计数毛细管；9—空气泡；10—标尺；11—三通活塞；13—二通活塞(此活塞用以加入分散介质)

通过实验测得电泳速度后，根据具体情况代入适当的公式，可求出 Zeta 电势。测定电泳速度的实验方法一般分为三类，即微量电泳法，界面移动电泳法和区域电泳法。以微量电泳(也称

显微电泳法)为例，所用实验装置如图 4-10 所示。由这种方法测出的质点运动速度 U 在无液体对流的情况下是质点的电泳速度 $U_{电泳}$ 与液体的电渗速度 $U_{电渗}$ 的代数和，即

$$U = U_{电泳} + U_{电渗}$$

在图 4-10 给出的开放型液槽中，特别为液体的电渗迁移创造了条件，使得在槽截面上 $U_{电渗}$ 为一定值。因此，在任一深度所观察到的质点运动速度 U 为一定值，此时的电泳速度为

$$U_{电泳} = U - v/s \tag{4-43}$$

式中，v 为测得液槽中的电渗速度；s 为液槽的截面积。

(二)电渗

电渗与电泳是互补效应，它是在外电场作用下，可动的扩散层带动液体一起移动，而固体表面是相对静止的。实验装置如图 4-11 所示，由两电极提供电势，通过作为回路的毛细管中的气泡，观察在管中液体的输送情况。用电渗方法测定 Zeta 电势的公式为

$$V = \frac{r^2 \zeta \varepsilon E}{4\eta} \tag{4-44}$$

式中，V 为单位时间的体积流量；r 为毛细管的半径；E 为电场强度。

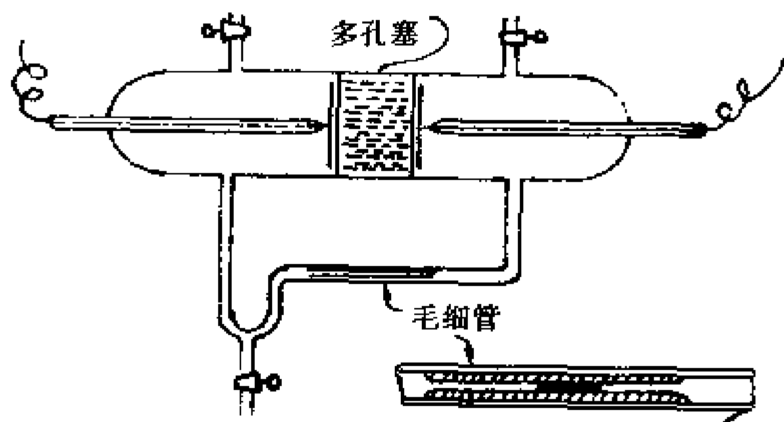


图 4-11 测定电渗毛细管法

(三)流动电势

液体流过孔性物系时产生的电势差称为流动电势。可以看出,它是电渗的逆过程。当液体流过毛细管时,由于毛细管的内表面有双电层存在,液体的流动将带走扩散双电层中的异号离子,具有不同符号的离子的分离,将导致电势差,也即形成流动电势。图 4-12 为流动电势的示意图。

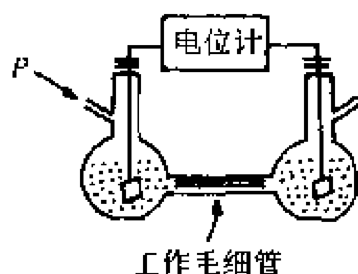


图 4-12　流动电势示意图

假设流体的流动为层流,可以导出流动电势 E 与 Zeta 电势之间的关系式

$$E_r = \frac{\zeta P \varepsilon}{4\pi \eta k} \tag{4-45}$$

式中,P 为毛细管两端的压力差;k 为电解质溶液的电导率。

(四)沉降电势

到目前为止,对于电动现象的研究还很少涉及沉降电势,主要原因是实验参数较多,而且重复性很差。Davies 等人曾在离心力场的作用下,测定带电质点相对于介质移动时的沉降电势 E_S,它与 Zeta 电势及其他实验参数之间的关系可用下式表示

$$E_s = \frac{C_m \varepsilon \zeta \omega^2}{12\pi \eta k}(R_2^2 - R_1^2) \tag{4-46}$$

式中,C_m 为单位体积中分散物质的表观质量;ω 为离心机的角速度;R_1 和 R_2 为测定沉降电势的两点与旋转轴的距离。

二、实际应用中的 Zeta 电势

(一)悬浮体的电泳沉积

电泳沉积是电化学滴度的一个直接应用。在此过程中,将被镀物质做成电极,其电荷符号与欲沉积的质点相反。在外电场作用下,这些质点向电极方向运动,经过 τ 时间后,中心电极上产生的沉淀质量 m 可由下式计算

$$m = 2\pi h\lambda \frac{c_0 c_m}{c_m - c_0} \tau \tag{4-47}$$

其中

$$\lambda = \frac{\varepsilon\zeta E}{\eta \ln(r_1/r_2)} \tag{4-48}$$

式中，ε 为介质的电常数；E 为电势差(V)；η 为介质的粘度；h 为电极覆盖部分的长度；c_o 和 c_m 分别为体相中悬浮体的浓度和电极区内悬浮体的浓度；r_1、r_2 为同轴圆筒状电极的两个半径。

电泳沉积主要包括两个过程，即电极表面附近质点的供给和质点在电极区域的紧密聚结作用。若满足只有当电极区内悬浮体的浓度达到极限值 c_m 时质点才发生聚结的假设，质点的供给速度就决定了电泳沉积过程的速度；而小于 1μm 的质点向电极表面的运动速度又取决于带电质点的性质。式(4-44)和式(4-45)中，当质点浓度给定后，Zeta 电势 ζ 代表质点的性质，因此可以说，Zeta 电势的数值在某种程度上决定了电泳沉积的速度。

电泳沉积不仅可以制得相当致密、均匀和附着牢度好的油漆涂层，当沉积层具有绝缘性质时，该方法还可以自动调节，制备出优质的均匀薄覆盖层。

(二)控制溶胶稳定性

Zeta 电势是通过电动现象测得溶胶电性质的唯一数据，而且该数值对于判别溶胶的稳定性是非常重要的(这一点还将在第五章详细讨论)。对于两种不同的带电粒子体系，当其他因素相同时，比较它们的 Zeta 电势，对于 Zeta 电势较高的体系，质点间排斥力较大，不易发生聚沉，处于相对稳定状态；而 Zeta 电势较低的体系，质点间排斥力较小，不稳定，容易发生聚沉；在等电点时，电化学淌度为零，Zeta 也将为零，此时质点间排斥力最小，也最容易发生聚沉。

对于同一体系，其 ζ 值将随电解质的浓度而变化，变化规律

如图 4-13 所示，胶粒表面带电荷的硼硅酸玻璃水溶液。从图中可以看出，Zeta 电势随溶液中电解质异号离子浓度的增加而明显下降。实验证明，其他溶胶体系都有类似的规律。

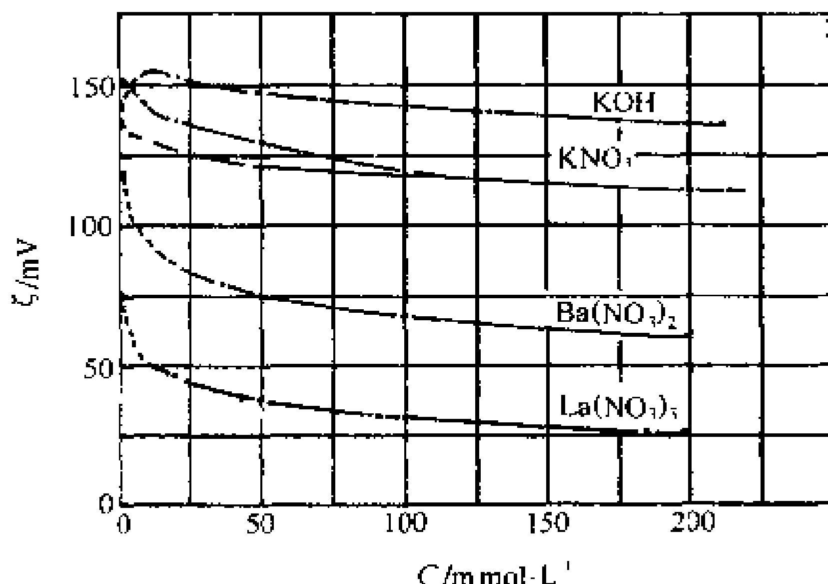


图 4-13　在硼硅酸玻璃–电解质水溶液界面上的 Zeta 电势

(三)双分子膜电性质的研究

双分子膜(也称类脂黑膜 BLM)的制备与应用是近二三十年迅速发展起来的。BLM 最基本的功能之一，是可以选择性地输送离子或分子，即 BLM 的渗透率。图 4-14 给出了一个带电双分子层，在两表面处建立的扩散双电层及电势变化曲线。从图中可以看到，靠近表面活性剂端基处，有一层相对固定的局部浓度高的水化反离子，该层即为 Stern 层；从界面起延伸零点几个 nm 的距离，产生表面电势；BLM 界面上的总电势称为 Nernst 电势。在 Stern 层与扩散层之间以及切动面与扩散层之间的电势分别为 Gouy-Chapman 电势和 Zeta 电势 ζ。

若在 BLM 两边加上电场可使双电层厚度 k^{-1}变薄，ζ 值变小。这是由于电场导致溶剂分子从双电层到 Plateau 边界(见第六章第五节)迁移。这样，在增加溶液电导的同时，渗透率也会增加。因

此，Zeta电势、表面电势 Stem 以及电势等都与双分子膜的渗透性有密切的关系。

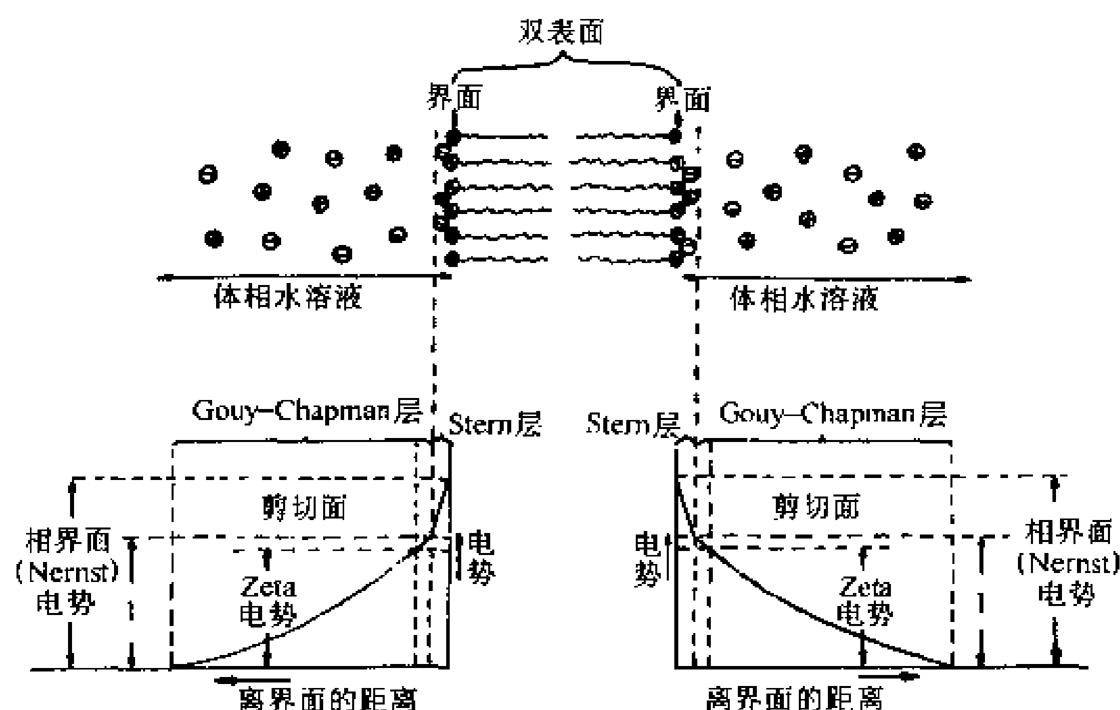


图 4-14 一个带电的双分子层在两表面处建立的离子双电层示意图[53]

第三节 带电界面的其他性质

一、汞-液体界面

前面介绍的界面双电层结构，可以引起一系列表面电性质。研究这些表面电性质，可以帮助确定表面层的组成、表面自由能以及电学特性之间的关系。面电毛细现象是研究表面电性质不可缺少的实验手段之一。

(一)电毛细效应及其热力学性质

长期以来人们就知道，与电解质溶液相接触的汞弯曲表面的形式与汞表面的带电状态有关。当汞表面带正电荷时，若施加一

个电势，使汞表面所带电荷降低，观察汞和液面发现，由于表面张力 σ 的增加，汞柱高也随之增加。经过一极大值后，表面张力又开始下降，汞柱高也随之下降。该效应称为电毛细效应，研究电毛细效应的实验装置如图 4-15 所示。实验测得的 $\sigma-\Psi$ 的关系曲线称为电毛细曲线，如图 4-16 所示，它是在给定温度下，汞同给定的电解质溶液接触时，测得的表面张力对电势的电毛细曲线。电毛细现象的基本方程为 Lippmann 方程，可以由下面的推导得出。

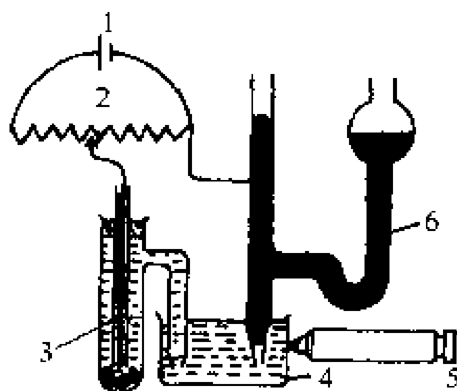


图 4-15 Lippmann 研究电毛细现象的实验装置示意图

1—电源；2—电位差计；3—参比电极；4—电解质溶液；5—显微镜；6—汞

含有多种电解质溶液的 Gibbs 吸附等温式可以写为

$$-\mathrm{d}\sigma = \sum \Gamma_i \mathrm{d}\mu_i^* \tag{4-49}$$

式中，Γ_i 为组分 i 的吸附量，μ_i^* 为溶液各物质的电化学势（详细定义见本节三），它除了包括化学势之外，还有界面上产生的电势项，即

$$\mu_i^* = \mu_i + Z_i e\Psi \tag{4-50}$$

式中，Ψ 为界面电势；Z_i 为第 i 种离子的所带电荷数，将式(4-50)代入式(4-49)，得

$$-\mathrm{d}\sigma = \sum \Gamma_i \mathrm{d}\mu_i^* + \sum \Gamma_i Z_i e \mathrm{d}\Psi == RT\sum \Gamma_i \mathrm{d}\ln c_i + q_s \mathrm{d}\Psi \tag{4-51}$$

式中，q_s 为在溶液一方单位界面上的电荷量；c_i 为第 i 种电解质的浓度。对于组成一定的电解质溶液，式(4-51) 可以写成

$$-(\partial\sigma/\partial\Psi)_\mu = \sum \Gamma_i Z_i e = q_s \tag{4-52}$$

及

$$(\partial^2\sigma/\partial\Psi^2)_\mu = -(\partial q_s/\partial\Psi)_\mu = C \tag{4-53}$$

式(4-52)和式(4-53)称为 Lippmann 电毛细公式。它表示表面张力随外加电势的变化率的负值,等于在溶液一方,单位界面上的电荷量。式 4-55 中的 C 称为双电层的微分电容。

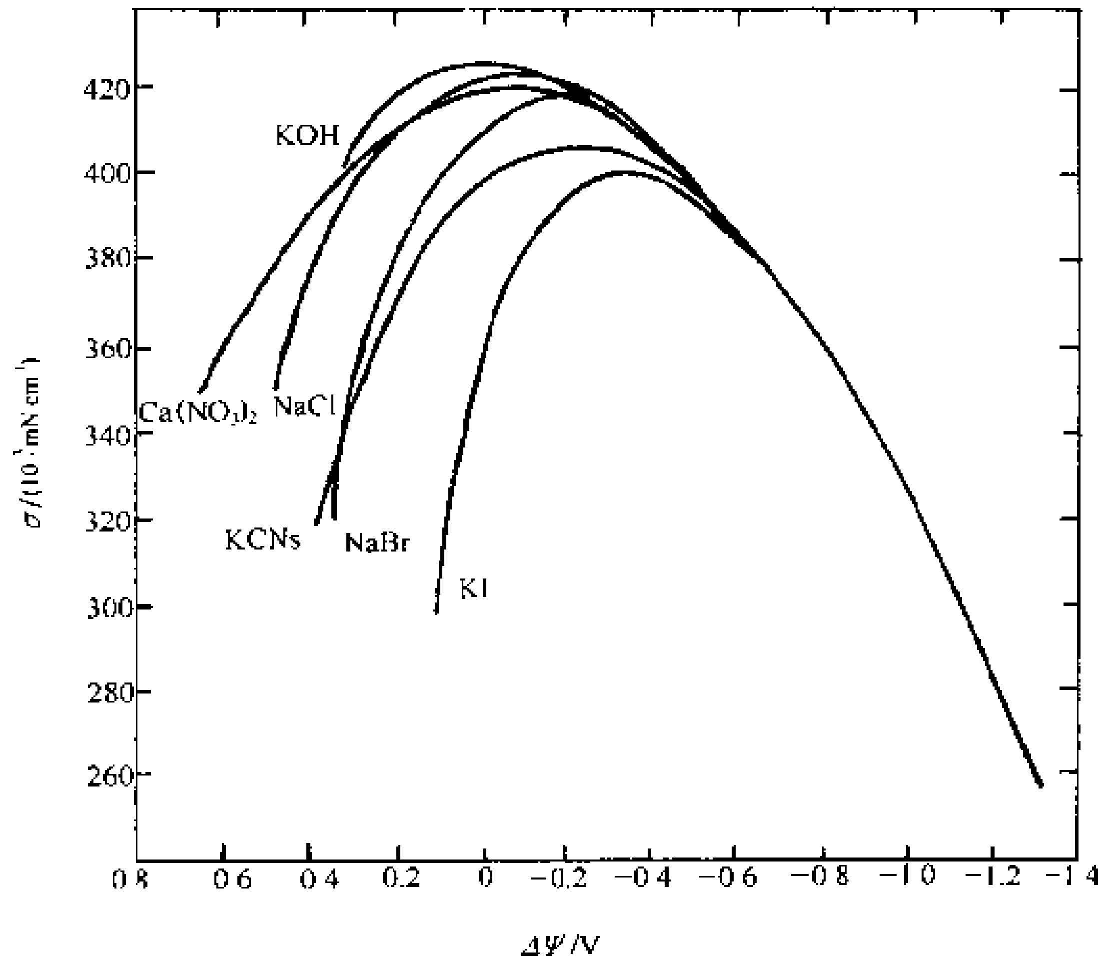


图 4-16　汞与指定电解质溶液接触时表面张力对电势的电毛细曲线(18℃)

另外,对于 1-1 价型的电解质,式 4-52 可简写为

$$-(\partial\sigma/\partial\Psi)_{\mu}=e(\Gamma^{+}-\Gamma^{-})$$

即为式(4-1)

图 4-17 给出一中性电解质溶液的电毛细曲线。曲线的最大值所对应的电势为零电荷电势 Ψ_{oe}。当 $\Psi=\Psi_{oe}$时,表面电荷 $q_s=0$,而 $\sigma=\sigma_{max}$。Ψ_{oe}左边曲线所对应的表面带正电荷,在 Ψ_{oe}的右边,则带负电荷,无论表面带正电或负电,均使表面张力降低。

这是由于体系存在与表面张力相反的作用力，即同号电荷之间的静电排斥力使表面增加，而表面张力下降的缘故。

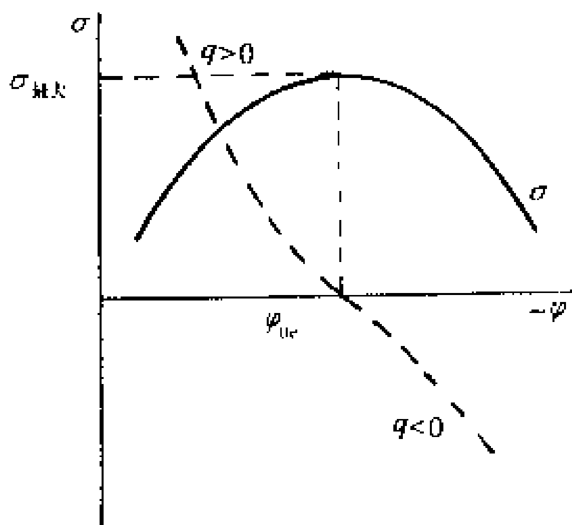


图 4-17 中性电解质溶液的电毛细曲线

(二)电毛细曲线法研究表面活性物质的吸附能

当表面发生特性吸附时，势能曲线可能出现如图 4-5(a)和图 4-5(b)所示的两种情况。一些表面活性物质在汞表面上吸附前后的电毛细曲线也有明显的不同。对于阴离子表面活性剂的特性吸附，首先发生在表面正电荷区。从图 4-18 可以看出，电毛细曲线的零电荷电势低于中性电解质溶液。中和后的表面与阴离子间的 van der Waals 力，足以克服它们之间的静电斥力，即发生的所谓特性吸附，并在最大近似平面上产生一个附加电势跃 $-\Psi_1$，附加电势跃使零电荷电势 Ψ_{oe} 右移，并形成一个新的零电荷电势 Ψ'_{oe}，即

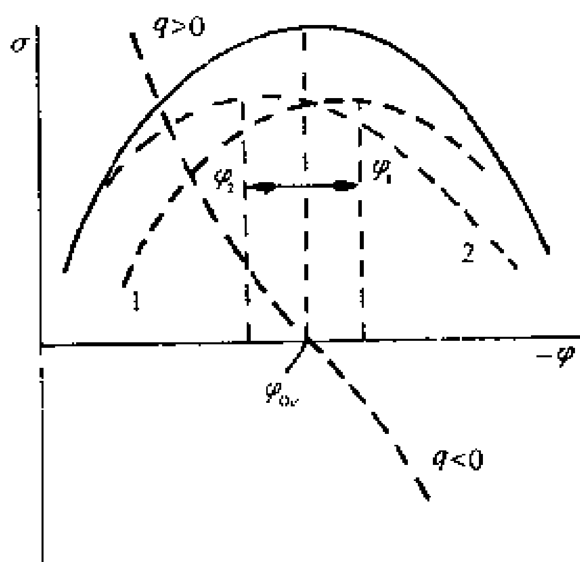


图 4-18 吸附阴离子(曲线 1)和阳离子(曲线 2)时电毛细曲线的变化

$$\Psi'_{oe} = \Psi_{oe} + (-\Psi_1) \tag{4-54}$$

对于高价阳离子表面活性剂的吸附，也有类似的情况，不同的

是吸附发生在表面负电荷区。由于阳离子的特性吸附，产生的附加电势跃 $+\Psi_2$，使零电荷电势 Ψ_{0e} 左移，并有

$$\Psi'_{0e} = \Psi_{0e} + \Psi_2 \tag{4-55}$$

由此看出，电毛细曲线形状的变化，往往可以提供表面活性物质吸附性能方面的重要信息。

二、电粘效应

实验发现，带电粒子所组成体系的粘度，大于相同条件下的不带电粒子体系。将这种由于粒子表面带电导致体系粘度上升的效应称为电粘效应。

Smoluchowski 对电粘现象作了理论探讨，并认为，造成这一现象的主要原因是，在剪切带电粒子体系时，需要施加额外的力来克服粒子表面电荷与双电层内异号离子之间的相互作用。除此之外，还应考虑由于带电粒子吸引水化的异号离以及极性水分子后，有效体积的增加，造成了移动阻力变大的情况。考虑到上述原因，Smoluchowski 提出下面的公式

$$\eta/\eta_0 = 1 + 2.5\phi\left[1 + \frac{1}{L\eta_0 R^2}\left(\frac{\varepsilon\zeta}{2\pi}\right)^2\right] \tag{4-56}$$

式中，R 为粒子半径；L 为物系的比电导；ϕ 为粒子占体系的体积分数；η_0 为介质的粘度。

式(4-56)中$[1/(L\eta_0 R^2)]\times(\varepsilon\zeta/2\pi)^2$ 项是由于粒子表面带电而导致粘度变化的校正系数。分析发现，当 $\zeta=0$ 时，校正系数为1，不存在电粘效应；而当 $\zeta\neq0$ 时，则表现出电粘效应。这一效应还随粒子半径的增大而减少。

Kruyt 通过电解质聚沉琼脂溶胶的实验，证实了上述理论分析的正确性。从图 4-19 可以看出，随电解质浓度的增加，比粘度下降，这是由于电解质浓度增加，溶胶的 Zeta 电势下降，比电导增加的缘故；对于高价异号离子具有较强的电粘效应，这是高价反异离子能够更迅速地降低 Zeta 电势，造成粘度降低得更快的缘故；对

于不同的离子，当其加入量使得 Zeta 电势为零时，都会使得电粘效应消失，而出现$[(\eta/\eta_0)-1]-c_{电解质}$曲线的变化率为零。

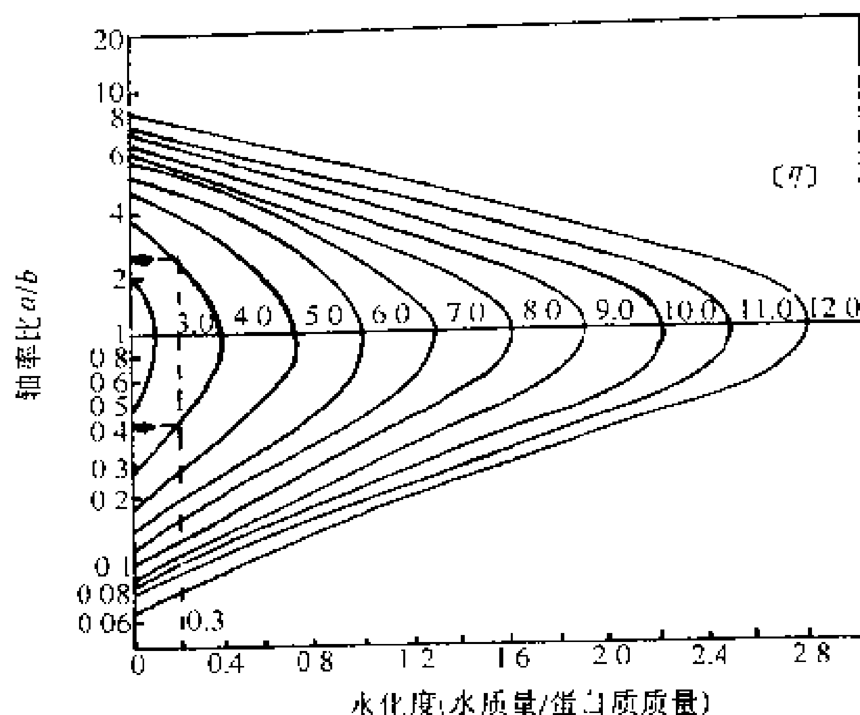


图 4-19　蛋白质水溶液特性粘度与轴比率及水化度的关系

三、电化学势描述的 Donnan 平衡

Guggenheim[54]等人首先对于 α 相中所带电荷 Z_i 的物质 i 引入了电化学势的概念

$$\mu_i^{*\alpha} = \mu_i^{\alpha} + Z_i F \Psi^{\alpha} \tag{4-57}$$

式中，μ_i^{α} 是所熟悉的化学势；F 为法拉第常数；$\mu_i^{*\alpha}$ 称电化学势，它定义为

$$\mu_i^{*\alpha} = (\partial G^* / \partial n_i)_{TPn_{i\neq j}} \tag{4-58}$$

式中，电化学自由能 G^* 与化学自由焓 G 的不同之处，在于 G^* 包括来自各种电环境因素的影响。

电化学势有以下几个性质：(1)对于不带电的物质，$\mu_i^{*\alpha} = \mu_i^{\alpha}$；(2)对于任何物质，$\mu_i^{\alpha} = \mu_i^{o\alpha} + RT\ln a_i^{\alpha}$，其中 $\mu_i^{o\alpha}$为标准化学

势，a_i^α 是 α 相中物质 i 的活度；(3)对于活度等于1的纯相，$\mu_i^{*\alpha}=\mu_i^{0\alpha}$；(4)对于金属中的电子，$\mu_e^{*\alpha}=\mu_e^{0\alpha}-F\phi^\alpha$。由于电子的浓度决不会有明显的变化，所以其活度的影响可以忽略不计；(5)对于物质 i 在 α 相和 β 相之间的平衡，$\mu_i^{*\alpha}=\mu_i^{*b}$。

下面通过电化学势来讨论 Donnan 平衡及其渗透压。如图 4-20 所示，以某聚电解质 PNa_x 的水溶液为例，物系被半透膜分为Ⅰ、Ⅱ两种溶液。它们中都含有 Na^+，Cl^- 和溶剂 H_2O，三者均可通过半透膜，但大离子 P^{n-} 不能透过半透膜，并只留在溶液Ⅰ中，下面看一下平衡条件

$$\mu\, Na^{+\,*a}=\mu\, Na^{+\,b},\ \mu\, Cl^{-\,*a}=\mu\, Cl^{-\,b},\ \mu\, H_2O^{*a}=\mu\, H_2O^{b} \tag{4-59}$$

对于电中性，有

$$na^a p^{n-}+a^a Cl=a^a Na^+,\ a^b Cl^-=a^b Na^+ \tag{4-60}$$

由于半透膜两边溶剂的浓度不同，必产生一个渗透压，假设体系为理想溶液，则式(4-59)可写为

$$RT\ln a^a Na^+ + F\Psi^a = RT\ln a^b Na^+ + F\Psi^b \tag{4-61}$$

$$RT\ln a^a Cl^- - F\Psi^a = RT\ln a^b Cl^- - F\Psi^b \tag{4-62}$$

$$RT\ln a^a H_2O + F\Psi^a = RT\ln a^b H_2O + F\Psi^b \tag{4-63}$$

(在式(4-61)和(4-62)中的 PV_i 项已略去)，结合式(4-61)和式(4-62)可得

$$a^a_{Na^+}\times a^a_{Cl^-}=a^b_{Na^+}\times a^b_{Cl^-} \tag{4-64}$$

再结合式(4-64)与(4-60)得

$$(na^a p^{n-}+a^a Cl^-)\times a^a Cl^- = a^b Na^+\times a^b Cl^- \tag{4-65}$$

式(4-65)决定了离子分布；由式(4-61)和(4-62)可得

$$\Delta\Psi=\Psi^a-\Psi^b=\frac{RT}{F}\ln\frac{a^a\,Cl^-}{a^b\,Cl^-}=\frac{RT}{F}\ln\frac{a^a\,Na^+}{a^b\,Na^+} \tag{4-66}$$

式中，$\Delta\Psi$ 称 Donnan 电势。最后，由式(4-63)得出渗透压为

$$\Pi'=P^a-P^b=\frac{RT}{V\,H_2O}\ln\frac{a^b\,H_2O}{a^a\,H_2O} \tag{4-67}$$

与曾在第一章第二节中讨论聚电解质的 Donnan 平衡的方法比较，电化学势方法有既简明又透彻的特点。

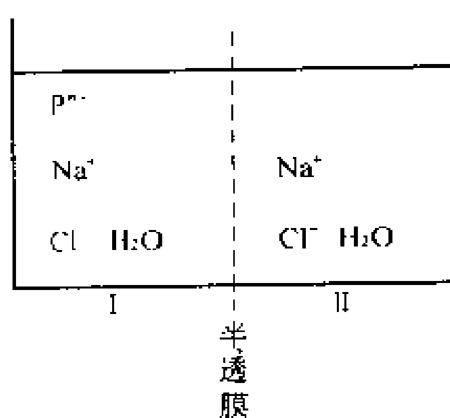


图 4-20　Donnan 平衡

第五章　溶胶的稳定性

就溶胶的许多产品和生产过程而言，固体颗粒以一定大小在介质中分散的稳定性，对于这些体系来讲是非常重要的。例如，药物、油漆、油田钻井泥浆、染料和颜料等，都是将固体在某种液体介质中最终分散开的悬浮液或溶胶。

然而，在很多情况下，即使将固体颗粒分散在液体中，它们也不能形成稳定的分散体系。已分散的那些粒子，再度聚集，并形成大的聚集体，从悬浮液中沉淀出来，称其为聚沉。自身不发生聚沉的体系，它们的粘度和稳定时间也有很大的差别，这是与分子本身的结构特点分不开的。而且溶胶的分散性，对于分子所处的环境(如 PH、温度、添加物等)也非常敏感。本章在讨论上述问题之前，首先对这些体系中粒子之间的力，作出合理的分析。这是因为这些力与粒子的大小、形状以及分散相的体积一起，构成了溶胶性质的完整的图像。

第一节　粒子之间的相互作用力

Tadros[55]认为，粒子间相互作用力可分为四种类型，即电子云的重叠、静电、van der Waals 力和空间效应。其中电子云重叠产生的作用力是一种排斥力，只有当粒子之间彼此接近的距离小于电子云有效半径的½时，这种力才变得重要，所以一般不予考虑。

一、静电力与 van der Waals 力—— DLVO 理论

(一) DLVO 理论

DLVO 理论是用静电力和 van der waals 力描述溶胶稳定性的

一个理论。这一理论是由 Derjaguin 和 Landua(1941)以及 Verwey 和 Overbeek(1948)分别提出的,因此称为 DLVO 理论。该理论假设,在分散粒子的相互作用中,存在一个斥力势能与引力势能之间的平衡。斥力作用被认为是由于粒子周围带有相同电荷的扩散双电层,和粒子与溶剂之间作用引起的;而粒子之间的 van der Waals 力,则是造成引力作用的主要原因。为了达到分散粒子的目的,必须将粒子间的斥力作用提高到足以克服粒子间的引力作用,并能使得已经聚沉的粒子重新分散。

若以 V_A 表示引力势能、V_R 表示斥力势能,粒子间相互作用的总势能 V 应为二者之和

$$V = V_A + V_R \tag{5-1}$$

假设两个相同的球形粒子半径为 a,二者中心之间的距离为 R,则在真空中,两粒子之间的引力势能可表示如下

$$V_A = \frac{-aA}{12H} \tag{5-2}$$

式中,A 为 Hamaker 常数;H 为粒子表面间的最短距离($H = R - 2a$)。由于引力势能最初为零,随着粒子的彼此接近,引力势能又不断降低,所以 V_A 总是负值。

在液体的分散介质中,必须用有效 Hamaker 常数 A_{212}代替 A

$$A_{212} = (A_2^{1/2} - A_1^{1/2})^2 \tag{5-3}$$

式中,A_1,A_2 分别为粒子和分散介质的 Hamaker 常数。粒子与分散介质在性质上越相似,则 A_1、A_2 的数值越接近,与此同时 A_{212}值越小。这将会导致粒子之间的引力势能变小。

斥力势能 V_R 与下列因素有关:分散粒子的大小和形状,粒子之间的距离,粒子的表面势能 Ψ_o,分散介质的介电常数 ε 以及扩散双电层的厚度 κ^{-1}(详见第四章第一节)。由式(4-20)可知

$$\kappa^{-1} = [\varepsilon kT/(4\pi N_0 e^2 \sum c_i Z_i^2)]^{1/2}$$

对于半径为 a 的两个球形粒子,当 $a/\kappa^{-1}(=\kappa a) \ll 1$ 时,即小的粒

子和相对较厚的双电层厚度，有下列关系式

$$V_R = \frac{64\pi N_0 kT\gamma_0^2}{\kappa^2} e^{-\kappa H} \tag{5-4a}$$

在低电势时，可将式(4-10)代入上式，并简化为

$$V_R = \frac{1}{2}\varepsilon a \Psi_0^2 e^{-\kappa H} \tag{5-4b}$$

当 $a/\kappa^{-1}(=\kappa a) \gg 1$ 时，即大粒子和相对较薄的双电层厚度，则有

$$V_R = \frac{\varepsilon a \Psi_0^2}{2} \ln(1 + e^{-\kappa H}) \tag{5-5}$$

由于斥力势能最初为零，随着粒子彼此接近斥力势能不断提高，所以 V_R 总是正值。

图 5-1 给出了一个典型势能曲线。其中分别包括两个粒子间的 V_A、V_R 以及 V 与距离 H 的关系曲线。在引力势能大于斥力势能，且 V 变为负值的距离上，粒子发生聚沉。图 5-2 中给出了粒子之间相互作用的总势能 V 曲

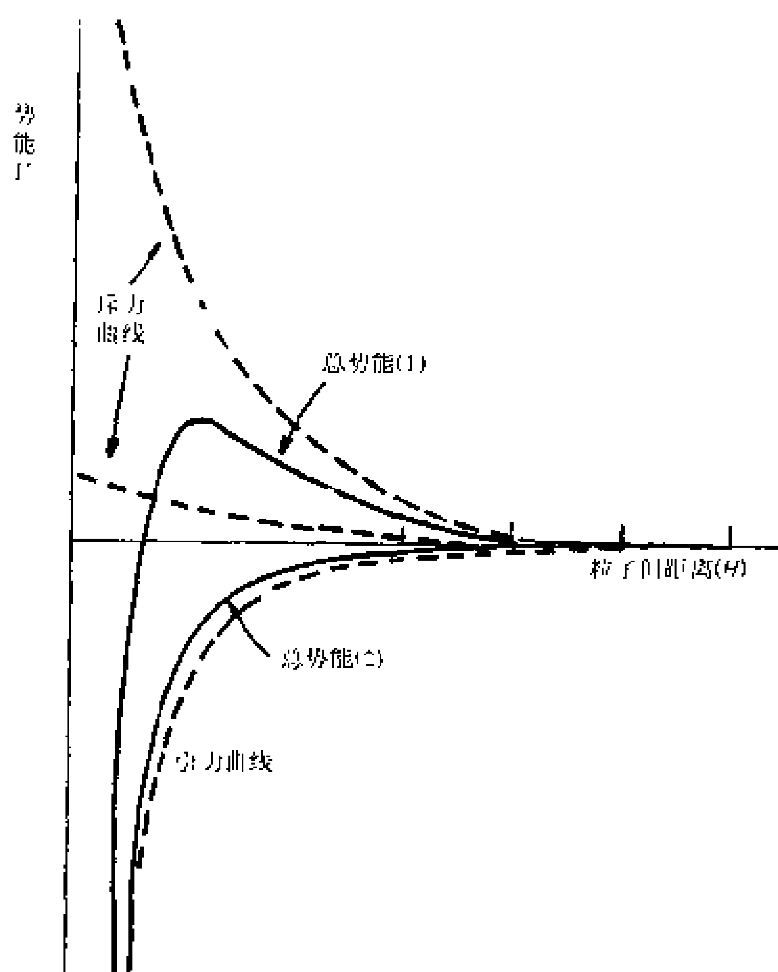


图 5-1　对于两个不同高度斥力曲线的总势能曲线（由斥力和引力曲线加和得到）

线的形状与粒子大小和双电层厚度的比值$a/\kappa^{-1}(=\kappa a)$之间的关系。图 5-3 给出了电解质浓度对总势能曲线形状的影响，图 5-4 给出表面电势 Ψ_0 对总势能曲线的影响。

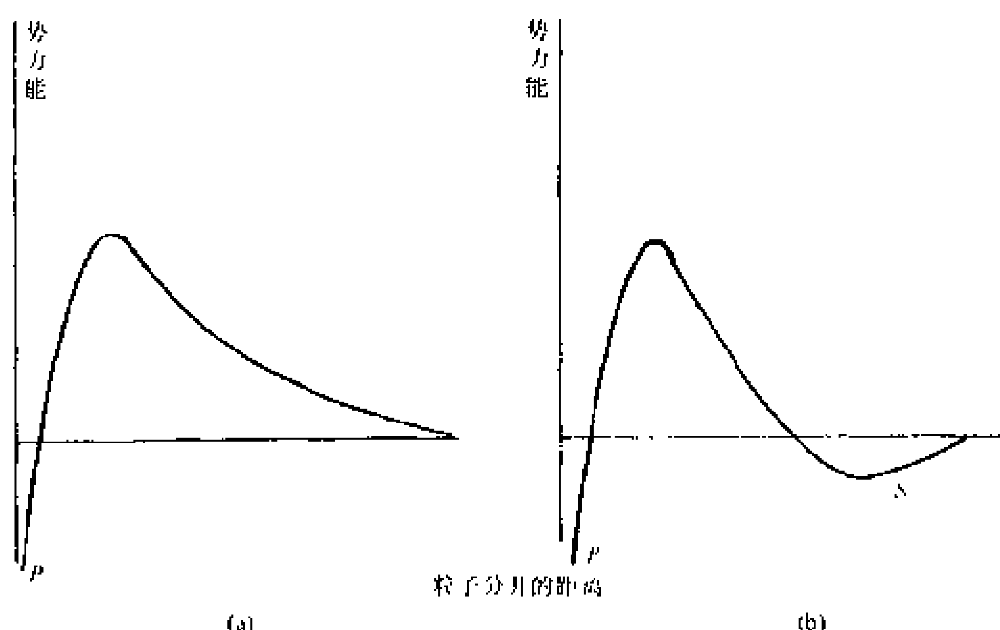


图 5-2　作为粒子分开函数的相互作用势能曲线

(a)$\kappa a \ll 1$；(b)$\kappa a \gg 1$

当 $\kappa a \gg 1$ 时，(即当粒子大小与双电层厚度的比值非常大时)，总势能曲线 V(图 5-2b)除出现一个第一最小势能点(P 点)以外，在粒子之间分开距离较大的位置上还出现一个第二最小势能点(S 点)。因此，粒子在相对较大的距离上也可以发生聚沉。为了区别于在第一最小势能点发生的聚沉，有时将这种类型的聚沉称作絮凝。由于第二最小势能点的深度相当浅，所以絮凝容易逆转，通过搅拌，粒子可以重新分开，大于几个微米的絮凝粒子，尤其是平展的絮凝粒子可能出现这种情况。

将电解质加入到水溶液的分散介质中，将引起双电层被压缩，这一现象对于势能 V 的影响在图 5-3 中给出。随着加入电解质浓度的提高，κ 值随之上升，同时发生聚沉所需越过的能垒(V_{max})不断下降，甚至可能消失。这与用电解质使得憎液溶胶发生聚沉

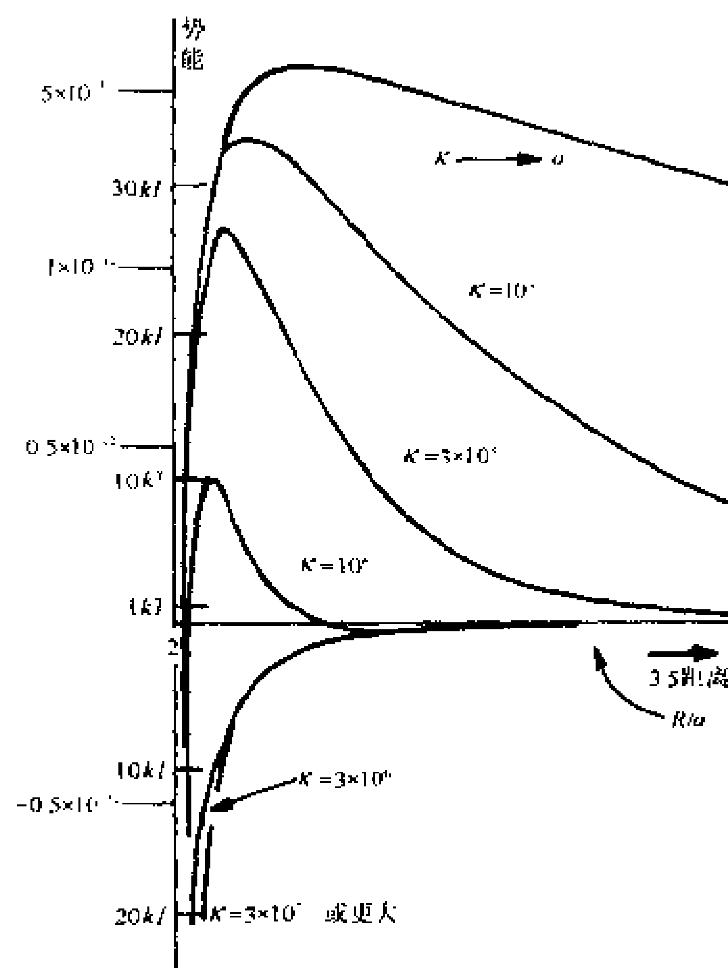


图 5-3　电解质的浓度对两球形粒子间相互作用总势能的影响

的实验结果是一致的。图 5-4 给出了粒子的表面势能对于 V 的影响，并指出，聚沉势垒随表面电势的提高而提高。当离子的吸附导致粒子在 Stern 层上的电势上升时，提高分散的稳定性；当离子的吸附导致 Stern 电势下降时，分散的稳定性较低。由于分散粒子的热能范围可以高达 $10kT$。所以，当能垒大于 $15kT$ 时，一般可以认为是稳定的分散体系。

（二）Schulze-Hardy 规则的定量说明

实验上称使溶胶聚沉的电解质的最低浓度为该电解质的聚沉

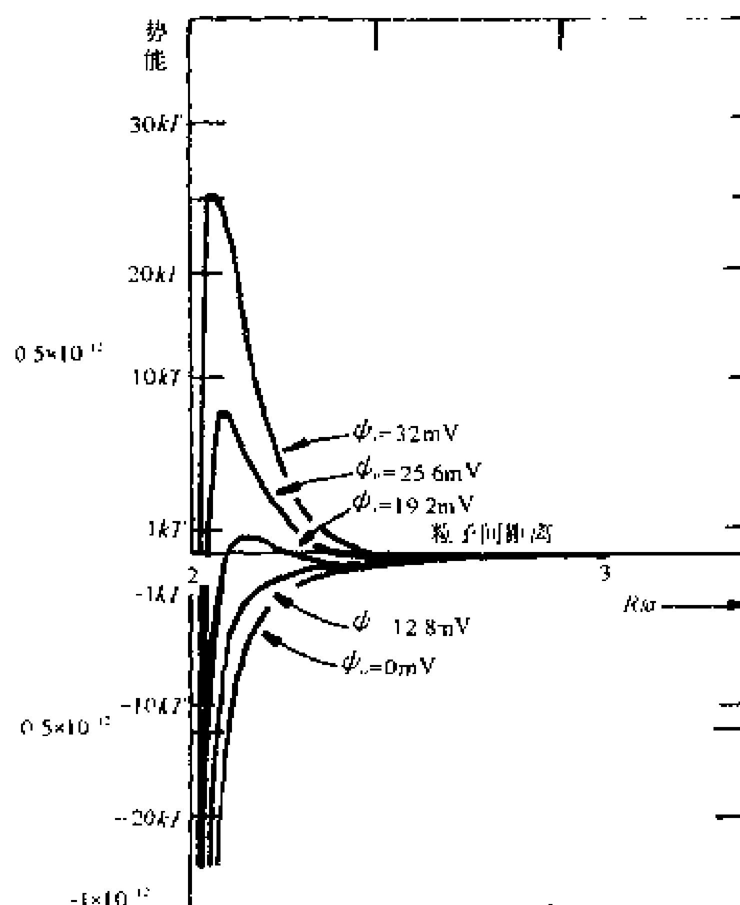


图 5-4 表面电势 Ψ_0 对两球形粒子间相互作用总势能的影响

值(或临界聚沉浓度),并称聚沉值的倒数为聚沉能力。各种电解质有不同的聚沉值。聚沉值不仅与电解质的性质有关,它还受溶胶的含量、性质、介质的性质以及温度的影响。当其他条件给定后,电解质对某溶胶的聚沉值也是一定的。表 5-1 给出几种电解质对一些溶胶的聚沉值。

经研究表明,电解质中起聚沉作用的是胶体粒子所带相反电荷的异号离子,异号离子价数越高,聚沉率也越高。由表 5-1 可以粗略地估计出

$$M^{+}:M^{+2}:M^{+3}=100:1.6:0.13=\left(\frac{1}{1}\right)^{6}:\left(\frac{1}{2}\right)^{6}:\left(\frac{1}{3}\right)^{6}$$

上式括号中的分母就相当于异号离子 M 的价数,这个规则称为

Schulze-Hardy 规则。

5-1 电解质对溶胶的聚沉浓度($m\ mol\ dm^{-3}$)

As_2S_3(负电)		AgI(负电)		Al_2O_3(正电)	
LiCl	58	$LiNO_3$	165	NaCl	43.5
NaCl	51	$NaNO_3$	140	KCl	46
KCl	49.5	KNO_3	136	KNO_3	60
KNO_3	50	$RbNO_3$	126		
$CaCl_2$	0.65	$Ca(NO_3)_2$	2.40	K_2SO_4	0.30
$MgCl_2$	0.72	$Mg(NO_3)_2$	2.60	$K_2Cr_2O_7$	0.63
$MgSO_4$	0.81	$Pb(NO_3)_2$	2.43	草酸钾	0.69
$AlCl_3$	0.053	$Al(NO_3)_3$	0.067	$K_3[Fe(CN)_6]$	0.08
$(1/2)Al_2(SO_4)_3$	0.096	$La(NO_3)_3$	0.069		
$Al(NO_3)_3$	0.096	$Ce(NO_3)_3$	0.069		

由表 5-1 可见一价离子的聚沉值约在 50~150 之间,两价离子在 0.5~2 之间,三价离子在 0.05~0.1 之间,总之范围比较宽,所以 Schulze-Hardy 规则只表示数量级的关系。然而,通过上面介绍的 DLVO 理论公式,可以给出聚沉值或临界聚沉浓度与电解质价数的定量关系。

根据 DLVO 理论,在溶胶的势能曲线中,势垒是决定溶胶稳定的一种标志。当势垒高度为零时,溶胶处于不稳定状态。由图 5-3 可以看出,κ 值的大小对势垒高度的影响十分明显。在环境因素确定的条件下,κ 值对势垒高度的影响,可视为电解质的浓度与溶胶稳定性的关系。在势能图中要找出一条在电解质浓度影响下势垒刚好为零的势能曲线,它的最高点可写为

$$dV/dH = 0, \qquad V = 0$$

要对势垒为零时的条件进行分析,可将式(5-2)和式(5-4a)代

入式(5 1)中,得

$$V_R=\frac{64\pi N_0 kT\gamma_0^2}{\kappa^2}e^{-\kappa H}-\frac{A}{12}\frac{a}{H}=0 \tag{5-6}$$

对式(5-6)微分,得

$$\mathrm{d}V/\mathrm{d}H=-\kappa V_R-V_A/H=0 \tag{5-7}$$

将 κ 代入式(5-6),并将各常数项合并得

$$\frac{B\varepsilon k^2T^2a\gamma_0^2}{Z^2}e^{-\kappa H}-\frac{A}{12}\frac{a}{H}=0 \tag{5-8}$$

式中,B 为常数,Z 为离子价数,若令 $\kappa H=1$,则

$$\frac{B\varepsilon k^2T^2\gamma_0^2}{Z^2}e^{-1}=\frac{A\kappa}{12}$$

$$\kappa=\frac{4.415B\varepsilon k^2T^2\gamma_0^2}{AZ^2}$$

再将 κ 代入式(4-9)中,得

$$c=\frac{9.75B^2\varepsilon^3k^5T^5\gamma_0^4}{e^2N_0A^2Z^6} \tag{5-9a}$$

式中,c 是在势能 V 为零时的聚沉浓度,即临界聚沉浓度。若是在给定温度下的水介质中,式(5-9a)可简写为

$$c=常数\times g_o^4/A^2Z^6 \tag{5-9b}$$

对于给定的溶胶,g_o 和 A 也均固定。此时临界聚沉浓度仅与离子的价数 Z 有关。选取三个不同价数的电解质,它们与溶胶的异号离子的价数分别为一价、二价和三价。并用它们聚沉同一溶胶,由式(5-9b)可以得到三者的临界聚沉浓度之比为 $(1/1)^6$:$(1/2)^6$:$(1/3)^6$,即 100:1.6:0.13。这一比例数与实验得到的结果(表 5-1)完全一致,这就从实验的角度证实了 DLVO 理论的正确性;与此同时,DLVO 理论给还出了临界聚沉浓度与电解质价数比例关系中比例常数明确的物理意义。

这里应当说明的是,电解质的聚沉能力不仅与异号离子的价数有关,还与下述一些因素有关:(1)同价异号离子的大小不同时,

聚沉值较接近，但有些差别，尤其是一价异号离子，它们聚沉能力与水合离子半径成反比、这可能是由于半径小的水合离子更容易靠近胶体粒子的缘故。对于高价离子的聚沉能力，其价数起主要作用，离子大小的影响可以不予考虑。至于高聚物（或表面活性剂），它们的聚沉能力较强，这主要是因为它们与胶体粒子之间有较强的 van der Waals 引力，使其更容易在胶粒表面上吸附的缘故。(2)不规则聚沉，在溶胶中加入少量电解质，可使溶胶发生聚沉，再增加电解质的浓度，已发生聚沉的体系、又重新分散成溶胶。除此之外，还有同号离子的影响；带有相反电荷的不同胶体粒子之间的相互作用等。

对于上述情况，有些是 DLVO 理论解释了不的。例如，在一些情况下的不规则聚沉。为此，Hiroki 提出了扩充的 DLVO 理论。

二、扩充的 DLVO 理论

根据经典 DLVO 理论得到的图 5-3 可以看出，当 1－1 价型电解质的浓度低于 $10^{-3}mol\cdot dm^{-3}$时，都有势垒存在；而在 10^{-2}到 $10^{-3}mol\cdot dm^{-3}$之间（或浓度更高时），势垒消失，体系发生聚沉。实验发现 DLVO 理论的这一结论对于亲水性或憎水性不是很强的胶体粒子是适用的。但对于那些亲水性或憎水性较强的溶胶体系，即使在较高的电解质浓度下，也比 DLVO 理论指出的要稳定。有时在电解质浓度约为 $1mol\cdot dm^{-3}$，甚至在溶胶的等电点（IEP）的情况下，聚沉的溶胶又重新分散。以 TiO_2 水溶胶为例，见图 5-5 所示，在 TiO_2 溶胶的 IEP（$pH = 6.2$）时测定的浊度（τ）与 NaCl 浓度的函数关系。从图中可以看出一个有趣的现象，虽然在 IEP 时 Zeta 电势为零，但当 NaCl 的浓度在 $1mol\cdot dm^{-3}$以上时，聚沉的 TiO_2 溶胶又重新分散。正如后边给出的，经典的 DLVO 理论在 1－1 价电解质的浓度达 $0.02mol\cdot dm^{-3}$时，就开始出现麻烦而与实验事实不符[56]。

为了对上述现象作出合理的解释，研究人员曾做一系列研究后发现，在粒子之间还存在一种非 DLVO 力，并提出各种解释。Derjaguim 和 Churaev[57]认为，在强憎水或强亲水粒子表面，均存在

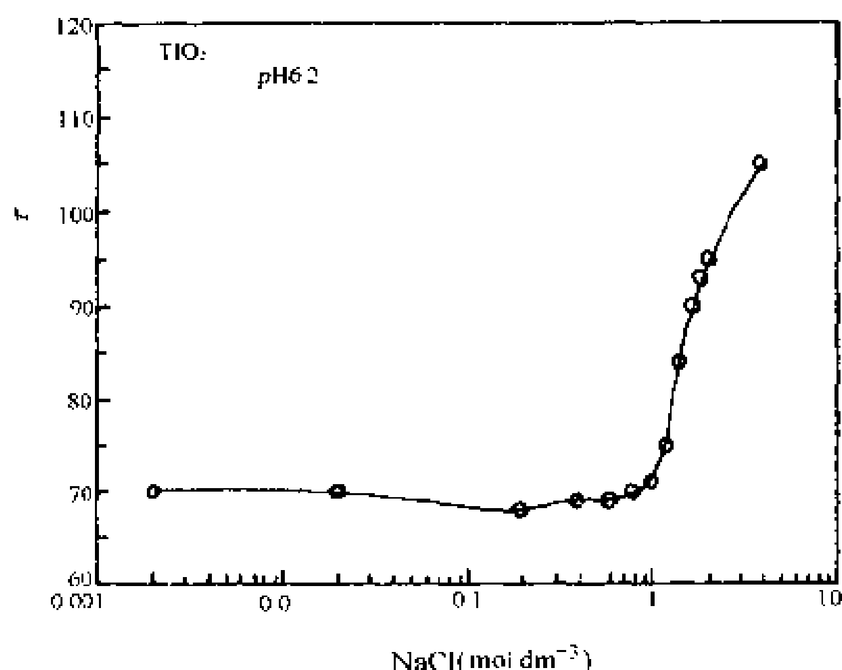


图 5-5 金红石悬浮液的浊度(τ)随 NaCl 浓度的变化曲线

(等电点 $pH = 6.2$)

一种静电力和 van der Waals 力以外的力，称为排斥的水合作用力。对于 1 - 1 价型电解质来讲，它是比吸引的疏水力更短程的力。排斥水合作用力与溶液中电解质的种类、浓度有密切的关系。在一般情况下，水合作用力随电解质浓度的增加而变大。当电解质的浓度达到或超过某一数值时，这种排斥的水合力变得尤为重要。为此，在经典 DLVO 理论的基础上，提出扩充 DLVO 理论的形式

$$V = V_d + V_e + V_s \tag{5-10}$$

其中，V_d 为 van der Waals 分散势能；V_e 是静电势能；它们分别与 DLVO 理论中 V_A 和 V_R 相对应；V_S 称为构型势能，它来源于两个等同球体之间的排斥水合作用力。对于那些前进接触角 $\theta_A > 64°$ 和 $\theta_A < 64°$，即强憎水或强亲水的溶胶粒子表面，有明显的水合作用力存在；而对于 $15° < \theta_A < 64°$ 的溶胶粒子体系，由于较弱的水合力，V_S 可以忽略不计。此时式(5-10)还原为(5-1)的形式。

Hiroki[56]提出了扩充 DLVO 理论的具体表达式，即式(5-10)

中，在两个等同球体之间的静电势能 V_e 为

$$V_e = \frac{\varepsilon a \Psi_\delta{}^2}{2}\ln(1 + e^{-\kappa H}) \tag{5-11}$$

式中，ε 为水的介电常数；a 是球形粒子的半径；Ψ_δ 为 stem 电势，它常常被 Zeta 电势 ζ 取代。

van der Waals 分散势能由下式表示

$$V_d = \frac{aA_{131}}{2H}f \tag{5-12}$$

式中，A_{131}为在介质 3(水)中，粒子 1 之间的 Hamaker 常数；f 称为校正因子，并由下式给出

$$f = 1/(1 + 1.77P) \tag{5-13}$$

式中，$P = 2\pi H/\lambda$，λ 称本征电子振动波长，通常假设为 100nm。式(5-13)适用于 $P \leqslant 0.5$ 的情况。当 $P > 0.5$ 时，可使用下列关系式

$$f = \frac{2.45}{5P} - \frac{2.17}{15P^2} + \frac{0.59}{35P^3} \tag{5-14}$$

根据 Pashley[58]的假设，构型(水化作用)势能可用双指数函数描述如下

$$V_S = \frac{a}{2}[C_1 D_1 \exp(-H/D_1) + C_2 D_2 \exp(-H/D_2)] \tag{5-15}$$

式中，C_1、C_2 为指前因子；D_1、D_2 称为衰减长度。

将式(5-11)、(5-12)和(5-15)代入式(5-10)中，构成一个完整的扩充 DLVO 理论。图 5-6 描述一个典型的式(5-10)的 V 与距离 H 的关系曲线。V 在 H_1 时出现势垒 E_1，在 H_2 时经过第二最小势能点。如果粒子的动能小于 E_2，将发生粒子之间平衡距离为 H_2 的絮凝。当粒子的动能大于 E_1，并且 E_2 不小于第一势能最小值(图 5-6 中未给出)，将发生粒子之间距离小于 H_1 的聚沉。

对照图 5-6 给出的 $V—H$ 关系曲线，在 H_1 的情况下，可写出下列边界条件

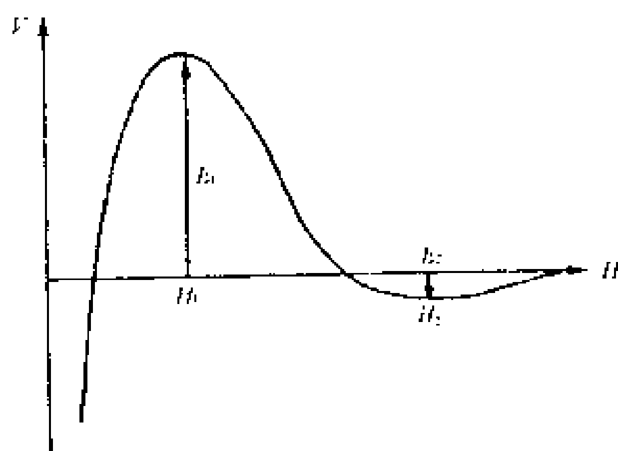


图 5-6　粒子间相互作用势能(V_t)随距离(H)变化示意图

(E_1—能垒;E_2—次级能量最小值)

$$V\Big|_{H_1}=\frac{a\varepsilon\Psi_\delta^{\,2}}{2}\ln(1+\mathrm{e}^{-\kappa H_1})-\frac{aA_{131}}{2H_1}f+$$

$$\frac{a}{2}(C_1D_1\mathrm{e}^{-H_1/D_1}+C_2D_2\mathrm{e}^{-H_1/D_2})=E_1 \tag{5-16}$$

以及

$$\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}H}\Big|_{H_1}=\frac{a\varepsilon\Psi_\delta^{\,2}\kappa\mathrm{e}^{-\kappa H_1}}{2(1+\mathrm{e}^{-\kappa H_1})}+\frac{aA_{131}}{12}\left[\frac{f}{H_1^{\,2}}-\frac{1}{H_1}\left(\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}H}\right)_{H_1}\right]-$$

$$\frac{a}{2}(C_1\mathrm{e}^{-H_1/D_1}+C_2\mathrm{e}^{-H_1/D_2})=0 \tag{5-17}$$

在 H_2 时,同样可以得到

$$V\Big|_{H_2}=\frac{a\varepsilon\Psi_\delta^{\,2}}{2}\ln(1+\mathrm{e}^{-\kappa H_2})-\frac{aA_{131}}{2H_2}f+$$

$$\frac{a}{2}(C_1D_1\mathrm{e}^{-H_2/D_1}+C_2D_2\mathrm{e}^{-H_2/D_2})=E_2 \tag{5-18}$$

以及

$$\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}H}\Big|_{H_2}=\frac{a\varepsilon\Psi_\delta^{\,2}\kappa\mathrm{e}^{-\kappa H_2}}{2(1+\mathrm{e}^{-\kappa H_2})}+\frac{aA_{131}}{12}\left[\frac{f}{H_2^{\,2}}-\frac{1}{H_2}\left(\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}H}\right)_{H_2}\right]-$$

$$\frac{a}{2}(C_1\mathrm{e}^{-H_2/D_1}+C_2\mathrm{e}^{-H_2/D_2})=0 \tag{5-19}$$

式(5-16)~式(5-19)有八个未知参数,如 C_1、C_2、D_1、D_2、E_1、E_2、

H_1 和 H_2。若通过实验或假设等方法知道其中四个，其余的参数可以相应地被解出。

图 5-7 给出某溶胶，在其 IEP 条件下，1－1 价型电解质浓度为 2×10^{-1}时，得到的经典 DLVO 理论与扩充 DLVO 理论的势能 V 与距离关系曲线的示意图。通过比较可以看出，由于 V_E 为小的负值，经典 DLVO 理论没有给出能量势垒。另一方面，扩充的DLVO理论给出的 V_S 代表了主要的排斥势能，并给出一个明显的势垒（$E_1=26.8kT$）。

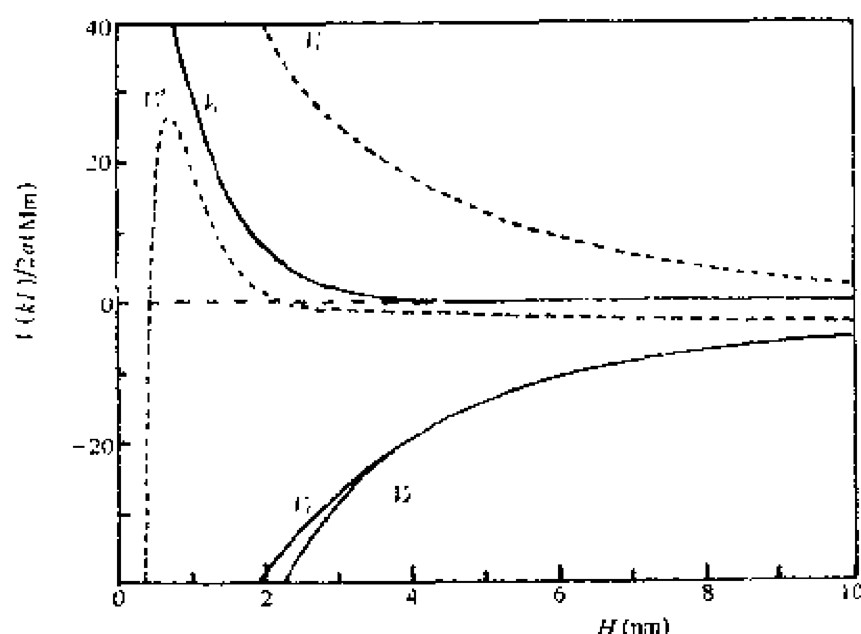


图 5-7 经典和扩充 DLVO 理论势能曲线的比较

V_A、V_A' 分别为经典和扩充 DLVO 理论的分子间相互作用势能

（pH＝5.4，浓度为 $2\times10^{-1}mol\cdot dm^{-3}$ NaCl 溶液中的金红石悬浮液）

图 5-8 给出 V_S 随电解质浓度在 0.02M～4.0$mol\cdot dm^{-3}$范围内提高而变化的曲线。虽然在较高浓度时，V_S 看上去并无明显的提高，但变化还是大得足以去计算得到可观的 E_1 值。

由图 5-7 和图 5-8 还可以看出，扩充的 DLVO 理论通过引入排斥的水合作用力，比较圆满地解释了与经典 DLVO 理论不相符的一些实验现象。这里的水合作用代表了从吸附在粒子表面上的

水化异号离子那里，移去水合作用的水所需要的能量，即水合作用力是由于吸附在粒子表面的水化异号离子造成的。也正是由于这一附加的排斥力，使得在 IEP 时，高浓度的电解质溶液中，溶胶能够稳定存在。

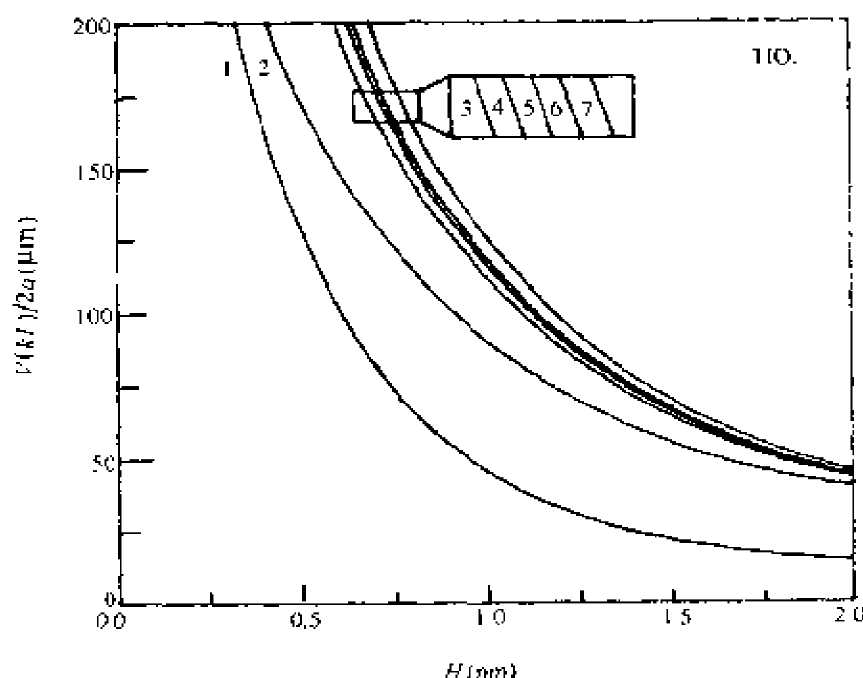


图 5-8　NaCl 浓度对于正常的水合作用能（$V_S/2a$）与粒子分离距离关系曲线的影响

NaCl 浓度（mol·dm⁻³）：1 — 0.02；2 — 0.2；3 — 1.4；4 — 1.6；5 — 1.8；6 — 2.0；7 — 4.0

三、空间位阻效应

如前所述，分散在溶液中的固体，可以通过双电层之间的静电力以及水合作用力产生的空间势垒以达到稳定的目的。除此之外，吸附在固体粒子表面上的高聚物或表面活性剂的分子，也会产生一种对分散固体的稳定作用，即空间位阻效应。当高聚物或表面活性剂分子吸附在固体粒子表面上时，它分子中的亲液链部分可以扩展至液相，并且彼此相互关联。Tadros[55]认为，这些相互关联将产生两个效应：混合效应和熵效应，并统称为空间位阻效应。

混合效应是由于溶剂与链之间的相互作用，以及高浓度链的区域重叠所造成的。当两相邻粒子彼此接近的距离小于粒子表面层厚度的½时，这一效应变的非常明显。混合效应在很大程度上取决于溶剂与链相互作用和链与链相互作用的相对大小。当溶剂与链之间的相互作用比链与链之间的作用强，并含有吸附分子的重叠区域时，体系的自由能提高，并在吸附分子彼此几乎完全接近的情况下，产生一个势垒。当链与链作用大于溶剂与链作用时，自由能将随区域重叠而下降，结果导致粒子间的相互吸引，而不是排斥。

产生熵效应的原因是，当相邻粒子彼此几乎完全接近时，进入液相的扩张链的运动受到限制，使得吸附分子的构型熵减少所造成的。当粒子表面分开的距离小于吸附层厚度时，这一效应显得尤为突出。

Lee[59]认为，当在分散粒子上，每单位面积吸附链的数量提高时，这两个效应随之提高，并随扩张至液相中链的长度的增加而增加。然而，由于随链长的提高还存在絮凝的可能性，所以应有一个最佳链长所对应的最大稳定性。在液相性质可以改变的情况下，选择具有有限溶解度的吸附分子基团，其空间稳定作用最好。这是由于有限的溶解度可以引发它在被分散固体上的吸附，而吸附分子的另一个（长的）基团同液相具有良好的相溶性或相互作用，帮助它在液相中的扩展。

通过 DLVO 理论和空间位阻效应，对于高聚物或表面活性剂在分散体系中对稳定性变化所起作用的解释，以及相应的实验现象，将在本章第三节中介绍。

第二节　聚沉动力学

溶胶聚沉速度的测定是研究溶胶稳定性的方法之一。产生聚沉作用的内在决定因素是溶胶粒子 Brown 运动以及粒子之间的相

互作用；而外在因素则是电解质的浓度和性质。下面就这两方面的因素对溶胶聚沉速度的影响进行讨论。

一、快速聚沉动力学

由扩散控制分散体系中球形粒子的聚结速度时，将导致不存在任何势垒的聚结过程。此时的聚沉速度由 Smoluchowski 聚沉理论导出。如图 5-9 所示，粒子 1 向静止的中心粒子 2 扩散时，单位时间、单位面积上的扩散粒子数，可由 Fick 扩散定律给出

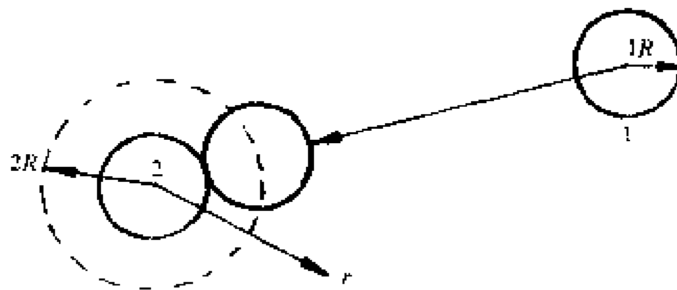


图 5-9　球形胶粒碰撞粘结模型

$$\frac{1}{A}\frac{dn}{dt} = -D\frac{dn}{dr} \tag{5-20}$$

式中，A 为扩散所通过的面积；D 是粒子的扩散系数；dn/dr 为在 r 方向上的浓度梯度。因为式(5-20)代表了在以 r 为半径的球面上，粒子碰撞的几率，所以 $A=4\pi r^2$，则式(5-20)可写为

$$J = \frac{dn}{dt} = -(4\pi r^2)D\frac{dn}{dr} \tag{5-21}$$

式中，J 为单位时间内穿过球面粒子数。设边界条件为，$r=\infty$ 时，$n=n_0$；$r=2R$ 时，$n=0$，并对式(5-21)进行积分得

$$J = -8\pi RDn_0 \tag{5-22}$$

由于中心粒子 2 并非静止，它也同样存在 Brown 运动。作为一级近似，扩散系数可取 $2D$，因此式(5-22)可写为

$$J = -16\pi RDn_0 \tag{5-23}$$

式(5-23)代表了只有一个参考粒子的情况，对于 n_0 个参考粒子，单位时间内扩散碰撞的几率，即为聚沉速度 $-dn/dt$，并有

$$-\mathrm{d}n/\mathrm{d}t=(16\pi RDn_0)n_0 \tag{5-24}$$

将 Einstein 公式 $D=kT/6\pi\eta R$ 代入上式，得

$$-\mathrm{d}n/\mathrm{d}t=k_f n_0^2 \tag{5-25}$$

式中，$k_f=8kT/3\eta$，其中 k 为 Boltzmann 常数；η 为介质的粘度；并称 k_f 为快速聚沉的速度常数。

实际的聚结过程要比上述复杂的多。例如可能存在粒子大小的差异；而且作为两个初级粒子碰撞后，形成一级聚结，两个一级聚结的粒子又可以形成二级聚结，以此类推。这里以最简单的情况为例，并假设所有的聚沉都是一级聚结引起的，其聚沉速度可由式(5-23)直接导出

$$-\mathrm{d}n/\mathrm{d}t=8\pi RDn^2 \tag{5-26}$$

根据边界条件：当 $t=0$，$n=n_0$，在 $t=t$ 时 $n=n_1$，对上式积分，得

$$n_1=\frac{n_0}{1+8\pi RDn_0t} \tag{5-27}$$

或

$$\frac{n_1}{n_0}=\frac{1}{1+(t/\tau)} \tag{5-28}$$

其中，$t=1/8\pi R\mathrm{d}n_o$，将 $D=kT/6\pi\eta R$ 代入，则

$$\tau=\frac{3\eta}{4kTn_0} \tag{5-29}$$

并将 τ 称为聚沉时间。当水溶液的浓度为每立方米 10^{16} ~ 10^{17} 个时，由式(5-28)可以估计 25℃时水溶液一级快速聚沉时间的数量级仅为几秒种。

同样还可以导出($i=2,3,\cdots n\cdots$)级快速聚沉的动力方程式为

$$\frac{n_1}{n_0}=\frac{(t/\tau)^{k-1}}{[1+(t/\tau)^{k+1}]} \tag{5-30}$$

由各级粒子的聚沉动力学方程，给出各级快速聚沉的动力学曲线，如图 5-10 所示。图 5-11 是由实验测定的聚结不稳定体系与聚结稳定体系的动力学曲线。曲线 1 代表了聚沉不稳定体系的快速聚

沉过程;曲线 2 为聚结稳定体系的聚沉过程。从图中可以看出,曲线 1 的变化趋势与图 5-10 中 $\sum n/n_0 — t/\tau$ 曲线的变化趋势相同。由此可以证明 Smoluchowski 聚沉理论的正确性。

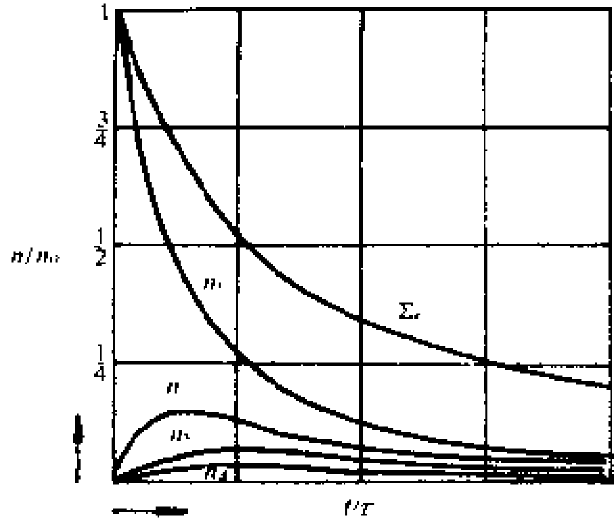


图 5-10 凝结时粒子数的变化

根据 Smoluchowski 的聚沉理论,可以认为快速聚沉过程具有以下特点:(1)聚沉过程以双分子反应的方式进行;(2)聚沉时间 τ 与粒子浓度 n_0 成反比;(3)快速聚沉与电解质浓度无关。

二、缓慢聚沉动力学

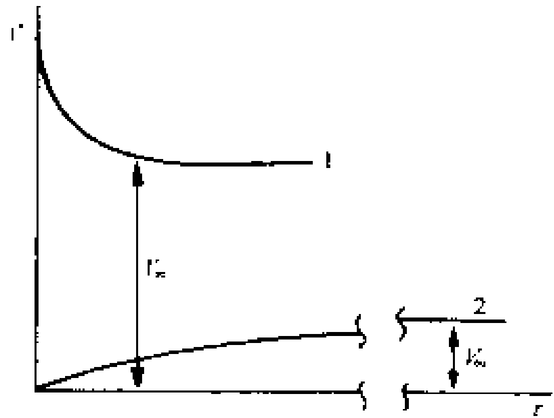


图 5-11 聚沉动力学曲线

在大多数情况下,胶体粒子之间的斥力势垒并不为零,它们很难靠自身因素(分子的热运动)达到聚沉的目的。因此,要加快聚沉速度,需加入某种电解质溶液。将这些与电解质的性质及浓度有关的聚沉称为缓慢聚沉。由于 Zeta 电势的大小在某种程度上代表了斥力势垒的高低,所以加入电解质以降低粒子的 Zeta 电势,使得粒子所具有的动能大于斥力势垒的高度,并发生聚沉。

对于有势垒存在的聚沉速度,同样可以用双分子反应的动力学方法处理,即仍可保留式(5-26)的形式,但须乘上一个指数因子 $\exp(V_{max}/kT)$

$$-\mathrm{d}n/\mathrm{d}t \propto k_f n_0^2 \exp(-V_{max}/kT) = k_s n_0^2 \qquad (5\text{-}31)$$

式中，V_{max}为最大的斥力势能；k_s 称为缓慢聚沉的速度常数。

令 W_{st}为快速聚沉速度常数与缓慢聚沉速度常数的比值，并称为稳定比，即

$$W_{st} = k_f/k_s \propto \exp(-V_{max}/kT) \qquad (5\text{-}32)$$

由式(5-32)可知，当 $W_{st}=1$ 时，$V_{max}=0$，$k_s=k_f$ 即为快速聚沉；同时还可以看出，$\lg W_{st}$与 V_{max}/kT 具有一定的线性关系，由 DLVO 理论可知，V_{max}是电解质浓度的函数。所以，根据溶胶的电性质及 DLVO 理论，作一定的近似后，可以给出下式

$$\lg W_{st} = -K_1 \lg c + K_2 \qquad (5\text{-}33)$$

式中，c 为电解质的浓度($\mathrm{m\ mol \cdot L^{-1}}$)；对于给定温度下的某溶胶体系，$K_1$、$K_2$ 均为常数，例如，25℃时水溶胶的 K_1 值为

$$K_1 = 2.06 \times 10^9 \frac{R\gamma_0^2}{Z_2} \qquad (5\text{-}34)$$

其中，R 为粒子的半径；Z 是电解质的价数。

$$g_o = Ze\psi_o/kT$$

由于快速和缓慢聚沉的速率方程均具有双分子反应速率方程的形式，它们的动力学方程可用通式的形式表示为

$$\frac{1}{n} - \frac{1}{n_0} = k_{f(s)} t \qquad (5\text{-}35)$$

式中，n_0 和 n 分别为原始溶胶的粒子数和随时记录的粒子数。实验上通过超显微镜的方法测定溶胶的数目。

图 5-12 是不同价数的电解质对 AgI(负)溶胶的聚沉实验结果。曲线是以 $\lg W_{st}$对 $\lg C$ 作图得到的。由图 5-12 可以得出两个重要的结果。

(1)图中各条曲线的斜率 K_1 存在的差别，与在聚沉过程中由于粒于大小不同所采取的聚集方式有关。将实验测得的 K_1 代入相关的公式(如式 5-34)可以求得相应的 g_0 以及 Ψ_0 和 Hamaker 常数 A 等重要的物理参数。

(2)图中每条曲线都经过一个转折点后,呈水平线段。该线段所对应的 $\lg W_{st}$ 为 0,即 $W_{st}=1$,说明在转折点处经历了从缓慢聚沉到快速聚沉的转变。因此,转折点所对应的浓度即为相应的临界聚沉浓度;图中阳离子为一、二、三价的电解质的聚沉浓度分别为 0.199、2.82×10^{-3} 和 $1.3\times10^{-4}\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$,它们的比值为 100:1.4:0.07,与 Schulze-Hardy 规则相符,同时也证实了 DLVO 理论的正确性。

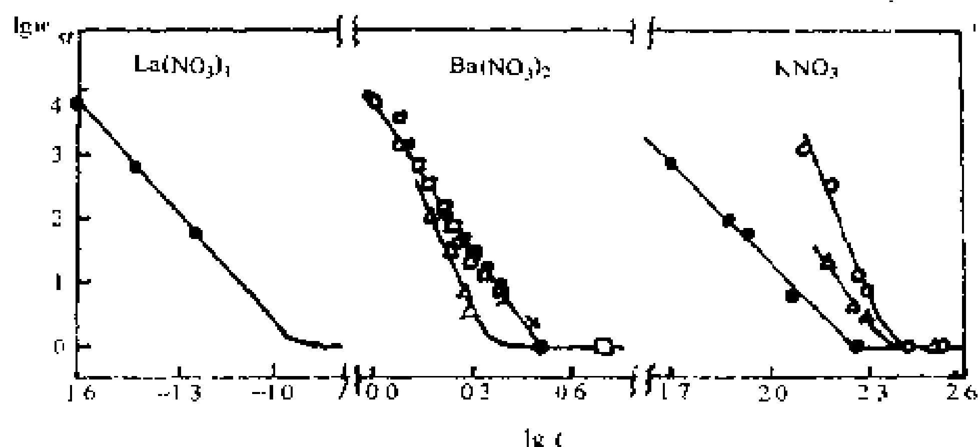


图 5-12 不同电解质对五种不同大小的碘化银溶胶的聚沉

不同溶胶半径:●—520A;▲—650A;•—225A;△—1580A;□—530A

第三节 高聚物与溶胶的稳定性

一、高分子化合物的絮凝作用

如前所述,电解质引起的聚沉过程一般比较缓慢,所得聚沉物颗粒密集,这是由于电解质压缩了溶胶粒子的扩散双电层所造成的。而在溶胶或悬浮液中,加入极少量的高分子化合物或表面活性剂,可以引起体系迅速絮凝或聚沉,絮凝作用彻底,沉淀物疏松易过滤,这些特点都优于电解质所引起的聚沉。而对于在絮凝过程中,高分子化合物或表面活性剂所起作用的机理的认识是在近二三十年里,随着高分子溶液理论的发展而不断深入的。

(一)交联作用

可以通过两种途径,引起发生交联机理的絮凝。

1.一个长键的聚合物或表面活性剂分子,在它的许多部位含有功能基团,这些功能基团吸附在邻近粒子的表面上,可以使分子附着在两个或更多的分散粒子上,结果可以将它们束缚在一个松散的聚集体中。Kitchener[60]认为,当在分散粒子表面上的分子为弱吸附时,明显地发生这种交联。这样可以提供丰富的吸附位置来束缚从其他粒子那里伸展来的高聚物或表面活性剂分子。因此,当粒子表面覆盖度高时,被吸附的分子起到空间稳定作用;当粒子表面覆盖低时,被吸附分子起到絮凝的作用;而且在相邻粒子表面上的吸附位置是可变的。通过这种机理的交联,一般约在总表面覆盖度的二分之一时,达到一个最大值。

2.当高聚物分子以这样一个方式,即被吸附的分子伸展到液相中,而且这些伸展的部分有能力与其他分子相互作用并吸附在分散粒子上时,可以发生由附着于不同粒子的伸展部分的相互作用所产生的交联。当粒子表面被长链的聚合物表面活性剂分子覆盖时,可以产生相当高的附着部分的交联,这种交联在过去所描述的机理中是很少见的。如上所述,当液相对于吸附分子的伸展部分为不良溶剂时,易于发生这种类型的交联,而当吸附分子的伸展部分与液相相互作用强时,这种交联作用降至最低。当在吸附粒子上的吸附作用具有两部分,即疏水基团垂直定向排列在粒子表面,以及高的覆盖度使得亲水基团被强制伸展到水溶液中时,通常类型的表面活性剂(含有一个疏水基团和一个亲水基团),也可能发生上述交联作用。在上述这些情况下,来自两个分散粒子上的疏水基团,可以共同来降低粒子表面能,以此交联两个分散粒子。无论发生上述哪一种情况,交联时所释放的能量都必须大于交联基团去溶剂化所需要的能量。因此,伸展基团与溶剂强的相互作用可以阻止交联。

(二)可逆絮凝

对于水溶液的分散体系,要求暂时絮凝(如过滤、运输或储存)时,这是一个有用的技术,但条件是可以迅速解絮。溶胶粒子首先用一种离子型高分子化合物处理,这种化合物可以提高粒子之间的斥力势能,以达到使其分散的目的。然后再用极易溶解的电解质处理,目的是压缩粒子表面的双电层,使其达到可以发生絮凝的位置。在需要的时候稀释絮凝物(并降低电解质的浓度)将其重新分散。

(三)降低分散粒子在 Stern 层上的电势

高分子化合物或表面活性剂的离子与在分散粒子表面上相反电荷之间的静电引力相互作用,可以导致电子势垒降低到两个粒子彼此完全接近的程度,从而促进聚沉。此外,如果表面活性剂的离子只含有一个亲液基团,该基团与粒子表面层上相反电荷的静电吸引作用、导致吸附的表面活性剂离子将疏液基团定向趋向液相一方。在水介质中,这将引起固-液界面张力的提高。同时,还提高液体在粒子上的接触角(即提高水的相斥力),结果导致粒子从介质中聚集或被排挤到气-液界面上去。

絮凝溶胶所需要的表面活性剂的浓度,按数量少于所需相同电荷的无机离子的浓度;长链表面活性剂的聚沉效率高于短链表面活性剂的效率。另一方面具有这种结构的表面活性剂的定向性,可以使粒子更易分散于非水介质中,例如颜料的冲洗。在低浓度下,可以引起水溶胶发生絮凝的表面活性剂或聚电解质,根据同样的机理,在高浓度下可以起到反絮凝的作用。这种现象是由于吸附的第二层表面活性剂与第一层定向相反,并用疏水尾端彼此定向排列,第二层的亲水端定向趋向于水溶液相(见图 5-13)。以这种方式进行的第二层吸附,或许只有在 Stern 层的电势完全被吸附的异号表面活性剂中和以后,才有可能发生,例如在达到零电荷点以后发生的吸附。随后第二层吸附产生一个与表面活性剂离子

相同符号的电势(与最初 Stern 层的电势符号相反),这一电势有助于重新分散粒子。这种第二层吸附的表面活性剂,通过降低分散相中表面活性剂的浓度,看上去比第一层更容易除去。因此,稀释分散体系可以使粒子重新絮凝。

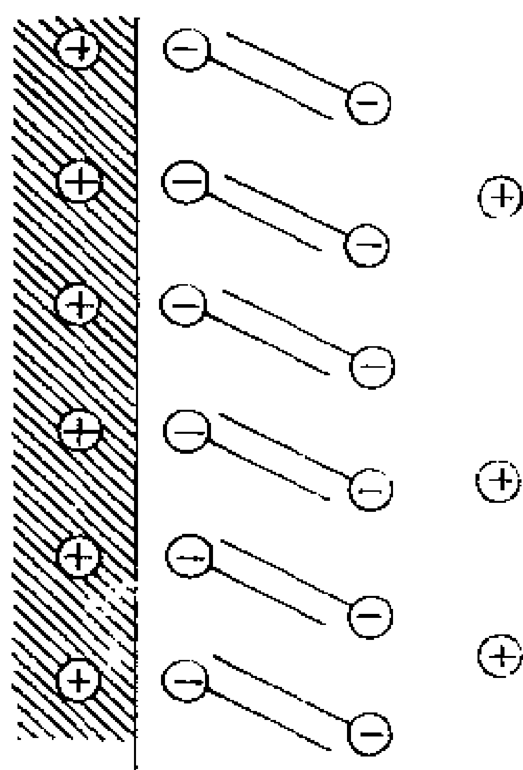


图 5-13　在异号电荷上吸附的离子表面活性剂第二层的定向排列示意图

二、高分子化合物的稳定作用

高分子化合物对溶胶的稳定作用主要来自空间位阻效应(见本章第一节)。这里通过几个实验现象予以说明。

(一) Gravey[61] 通过实验发现,高聚物离子在相同符号的分散粒子上吸附,最初提高分散的稳定性和粒子的 Zeta 电势。然而,同样的高聚物离子在高浓度时,却明显地引起粒子 Zeta 电势的降低。而且,在这些较低势能的情况下,表现出分散稳定性的骤然提高。对于这一点的解释是,Zeta 电势的降低是由于在高液相浓度时,吸附高聚物的薄层引起离开粒子表面的剪切面(即测定 Zeta 电势的位置)发生位移。这一较薄的吸附层构成一个对于粒子聚沉的空间势垒,并使得分散的稳定性迅速提高。

(二)当在水溶胶体系中,粒子携带少量负电荷时,可以由多价阳离子引起分散体系的絮凝。Ottewill[62] 发现,若在这一体系中加入 PEO 非离子高分子稳定剂,可以提高体系的稳定性。当高分子稳定剂在粒子上的吸附达到封闭式包裹的垂直单分子层时,溶胶的稳定性迅速提高。即使当大量的电解质将扩散双电层压缩或调节 pH 值至 IEP 时,体系仍具有相当高的稳定性。此时,高度的稳

定性应归因于高分子物质的封闭式包裹和强烈溶剂化的 POE 链。分散粒子彼此完全接近将要求这些链非溶剂化，而这些链频繁地构成对于粒子絮凝的能垒。这种高度的稳定性还可能是由于（至少部分是由于）有效 Hamaker 常数的降低，见式(5-3)。吸附在粒子上的一层高分子物质，其化学性质与溶剂相似，而不是粒子本身，因此引起有效 Hamaker 常数的降低。粒子之间的吸引作用，也随这一吸附层厚度的提高而迅速下降。

（三）将一个阳离子型高分子化合物加到带有负电荷的溶胶体系后，首先降低分散粒子的 Zeta 电势，分散的稳定性也随之降低，直至 Zeta 电势降至零时，体系的稳定性最差。然而，随着这种高分子化合物的进一步加入，溶胶的稳定性又提高。这是由于高分子化合物的再度吸附，使得属于零点电荷的粒子表面带有正电荷电势。提高高聚物的浓度，可以使 Zeta 电势继续变正，这时稳定性的提高是由于阳离子型高聚物的吸附使扩散层电层压缩所造成的。

通过热力学理论来讨论溶胶的稳定与聚沉是一种有效的方法。例如在讨论空间稳定的时候，可以利用 Gibbs 自由能变量来判断过程是否自发进行。如果胶粒碰撞引起 $\Delta G>0$，则表示溶胶稳定；相反 $\Delta G<0$，则溶胶发生聚沉。根据热力学关系式

$$\Delta G=\Delta H-T\Delta S$$

可知溶胶的稳定($\Delta G>0$)能够采取下表中的三种方式。

方式	ΔH	ΔS	$\Delta H/T\Delta S$	ΔG	稳定方式	聚沉特征
1	+	+	$\geqslant 1$	+	焓稳定	加热聚沉
2	-	-	$\leqslant 1$	+	熵稳定	冷却聚沉
3	+	-	$\geqslant 1$ 或 $\leqslant 1$	+	混合稳定	难以确定

三、高分子化合物的化学结构与分散性质的关系

为了讨论这一题目，要求具有分散性质的高分子化合物应具

备这样的条件,即具有吸附在固体粒子上的能力,并且可以通过足够高的吸附势垒将粒子分散在液体介质(通常为水溶液)中。将具有这些性质的高分子化合物称为分散剂(如本章第三节中举例)。虽然通过分散液体润湿固体颗粒是分散过程必要的第一步,但是只能润湿粒子表面,而不能将分散粒子的势垒提至足够高的物质,不能说明它在这一体系中的分散性质,这时它只起到一个润湿的作用。另一方面,若某高分子表面活性剂不能促进粒子表面的润湿,但却可以对分散粒子产生足够高的势垒,通常认为这种物质具有分散性质。当然,在个别体系中一些高聚物既具有润湿性质又具有分散能力,不过在大多数情况下,是通过将润湿剂加到分散剂中,以补充它们润湿能力的不足。因此,这里所讨论的问题限定在与具有对絮凝产生势垒能力的高分子化合物有关的结构特征上。

(一)水溶液分散体系

为了形成对于聚沉的电子势垒,通常使用离子型高分子化合物或表面活性剂。当被分散的固体基本上是非极性的(例如疏水的碳),以及分散介质是水溶液时,可以使用普通的高分子化合物(含有一个端基的亲水基团和一个长的碳氢链),这是由于离子型高分子化合物在粒子表面上的吸附,基本没有改变粒子的性能,唯一改变的是粒子表面相同的电荷以及相互之间的排斥。随之而来的将是形成一个对于聚沉的电子势垒。此外,吸附的离子型高分子化合物(或表面活性剂)将采取这样的排列方式,即它们的疏水基团朝向非极性的粒子一方,并将其亲水基的一端朝向水溶液相,产生一个较低的固-液界面张力。在这种情况下的吸附效率是随疏水基链长的提高而提高的。对于给定的粒子,较长链的化合物与短链化合物比较,较长链的化合物是更有效的分散剂。

然而,当被分散的固体带有电荷时,不能使用普通的高分子化合物或表面活性剂。如果使用一般的带有异号电荷的表面活性剂,除非粒子表面上的电荷已经被中和掉,否则将发生絮凝,而不

是分散。只有当不带电荷粒子表面上，表面活性剂离子的第二层吸附，才能起到分散作用。因此，这并不是形成分散体系的一个有效方法。另一方面，如果使用一种与分散粒子带有相同电荷的通常表面活性剂，虽然这种表面活性剂离子的吸附能够提高对于聚沉的电子势垒，并常常发生表面活性剂离子的亲水基离开相同电荷的粒子表面定向排列(因此定向于水溶液相)，而且吸附表面活性剂离子与相同电荷粒子之间的排斥作用又阻止吸附，情况也不会有多少改进。所以，只有当在水溶液中表面活性剂的浓度相对比较高的时候，大量的吸附才能达到稳定分散的作用。

作为一个结论，对于水介质中带电或极性固体的离子型分散剂，一般高分子化合物分子的不同部位含有离子集团，而且疏水基含有极性结构，例如芳香环或其他不是饱和的碳氢链的链节。多个离子基团大概可以起到下面一些作用：(1)它们可以阻止吸附分子的疏水基朝向液相一方。关于带有相反电荷的粒子，在其他离子基团定向排列朝向水溶液相时，吸附分子多个离子基团中的一个，可以吸附在一个相反电荷的位置上，这样可以阻止高分子物质用其疏水基团面向液相的吸附，随之产生分散絮凝的趋势。(2)它们可以提高高分子化合物对于聚沉产生电子势垒的效率。每个分子相同符号离子的电荷数量越多，在相同电荷粒子上每个吸附分子提高的电子势垒也越大。与此同时，导致形成的相同符号的电子势垒，对于在相反电荷的粒子上吸附的离子电荷的中和作用也越强。(3)在不提高体系 Gibbs 自由能的情况下，它们允许高分子化合物的分子伸展到液相中去(例如产生一个对于絮凝的空间势垒)。由离子的亲水基团的水合作用引起的自由能的降低，可以补偿由于疏水基团同水溶液相接触所引起自由能的提高而相互抵消。

Esumi[63]讨论了两个同样用相反电荷表面活性剂处理的水溶液分散体系在性质上的差别，其中一个表面活性剂含有单个亲水基和疏水基；而另一个则在疏水基的另一端含有两个亲水基团。

两种情况都是由于相反电荷表面活性剂的加入使分散系絮凝。然而，当使用具有单个亲水基团的表面活性剂时，被絮凝的粒子容易在甲苯中分散。当使用在疏水基团的相反端含有两个亲水基团的表面活性剂时，絮凝物质不能在甲苯中分散，并在甲苯－水界面处形成一薄膜。在第一种情况中，由于吸附表面活性剂分子的疏水基团定向排列趋向水溶液相，因此絮凝粒子是亲油的；在第二种情况中，每个伸展到液相中的疏水基团都含有一个末端的亲水基团，这一亲水基团对粒子的亲油性起阻碍作用。

分散剂疏水基团中的可极化的结构，提供了分散剂与在粒子大小范围上带电部分相互作用的位置，结果导致分散剂疏水基团的吸附。例如，Snyder[64]发现氧化铝利用吸附质（分散剂）中 π 电子的极化作用，将分散剂吸附在它的表面上。这里给出了被吸附的物质在水溶液中作为分散剂的独特的定向作用。

实验中常用的含有多离子基团和芳香的疏水基团的分散剂是 b－磺酸萘-甲醛缩合剂以及磺酸木质素等。

对于水溶液介质中的固体，由离子单体所提供的聚电解质往往是优质的分散剂。它们的多离子基团可以将高表面电荷给予吸附它们的固体粒子。当附着于聚合物主体的单独的功能基团，在固体粒子表面上吸附的趋势不大时，在高分子化合物中这种基团的数量却足够大，它们具有足够大的分子吸附能去牢固地固定分子于粒子表面上。均聚物常常不如共聚物那样用途广泛，这是由于前者的基底（固体表面）要很好地固定它们，对它们的排列有更多的限制，当聚合物是低摩尔质量时尤其如此。具有不同结构特性的单体共聚物所提供的产物可以牢固地吸附于变化范围较宽的基底。例如，丙烯酸或马来酸酐与苯乙烯共聚形成的分散剂以及加在聚合物主体上的芳香环都可以吸附于宽范围的基底。Buscall[65]认为，对于非极性基底，短链单体与长链单体共聚（如丙烯酸与十二烷丙烯酸脂），可以提高分散剂与粒子表面的结合能。

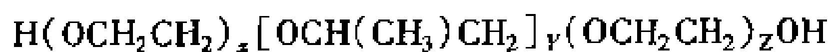
随着每个分散剂分子中亲水基团数量的提高，往往使得分散

剂在水中的溶解度有所提高。这将导致分散剂在个别粒子表面吸附作用的降低。尤其当表面活性剂与粒子表面之间的相互作用比较弱时，更是如此。因此，在一些情况下，分散剂在粒子表面上的吸附以及它的分散能力随着表面活性剂分子中离子基团数量的提高，可能经过一个最大值。例如，在制备染料水溶液的分散体系时，疏水的染料预计将与磺酸木质素分散剂的疏水基团之间产生一个强烈的相互作用，当磺酸木质素被高度磺化时，产生的分散体系具有热稳定性。另一方面，亲水的染料不会与这种分散剂产生强烈的相互作用，这时形成的分散体系也不具备热稳定性。然而，稍微强化磺酸木质素的磺化程度，使得具有亲水染料的分散体系具有热稳定性。可以推测，由于高度磺化的分散剂的高的溶解能力，在提高温度时，从亲水基表面移去的是分散剂，而不是疏水基那里的染料。为了获得亲水染料的热稳定性，必须使用低溶解能力(低磺化度)的分散剂。

通过使用空间势垒，也可以将粒子分散到水溶液介质中。为了这一目的，离子和非离子型表面活性剂可以起到空间稳定剂的作用。正如前面所讨论的，当吸附的表面活性剂分子将链伸展到水溶液中，并阻止两个粒子彼此完全接近时，产生对于聚沉的空间势垒。像前边第五章第一节介绍的，空间稳定作用随伸展到液相中链的长度的提高而提高。由于离子和非离子这些聚合物表面活性剂，常常可以通过提高它们的聚合度来提高伸展到液相中的链的长度，所以很自然地，它们是常用的空间稳定剂。带有离子基团的表面活性剂沿分子长度的分布可以产生这样一个空间势垒，而且产生这一空间势垒的效率是随分子伸展到液相中距离的提高而提高。因此，长链化合物比短链化合物能产生更有效的空间势垒，而且在提高它们在水溶液中溶解能力的条件下，并没有明显地降低它们在粒子表面上的吸附。由于 POE 非离子型表面活性剂的高度亲水的 POE 链伸展到液相中，而且它们在液相中的卷屈形式对于聚沉作用产生一个相当好的空间势垒，所以 POE 非离子表面

活性剂是一个具有多种用作的优良的分散剂。此外,厚的水化层使得氧乙烯链与水溶液相具有相似的性质,这将会引起有效 Hamaker 常数的明显降低,接着便是粒子之间的 van der Waals 引力的迅速地降低。对于具有有效空间势垒的吸附层的厚度,一般必须超过 2.5nm。对于在水溶液介质中的 POE 链,当在链中含有多于 20 个 EO 单元时,可以达到这一数值。

"整体接枝"聚合物是用途广泛的空间稳定剂。由于在分子中的两个整体是被分开的因此,可以为了最佳的效果和最佳效率,用化学的方法设计它们的特性功能基团和聚合度。设计一个整体可以强烈地吸附在粒子表面(并且在液相中的溶解度是有限的),另一个整体可以伸展到液相(并与液相之间具有良好的协调作用)。由环氧乙烷和环氧丙烷制得的聚氧乙烯-聚氧丙烯(POE-POP)整体聚合物就是这样一种常用的空间稳定剂。为了提高在水溶液介质中的分散性,产物的结构被设计为



$$H(OCH_2CH_2)_x[OCH(CH_3)CH_2]_Y(OCH_2CH_2)_ZOH$$

不溶于水的核心 POP 整体,$[OCH(CH)_3CH_2]_Y$ 附着在固体粒子表面,而水溶性的 POE 链则以不规则卷曲的形式伸展到水溶液中,并对完全接近的相邻粒子产生一个空间势垒。另一种类型空间稳定剂的结构是



$$H[OCH(CH_3)CH_2]_X(OCH_2CH_2)_Y[OCH(CH_3)CH_2]_ZOH$$

这里,核心整体 POE 被 POP 链包围。这种类型的聚合物是在非水溶液中最有效的空间稳定剂,在非水溶液中 POE 的溶解度有限,而 POP 的溶解度较高,结果导致前者有效地吸附在固体颗粒上,而后者则伸展到液相并产生空间势垒。这两种类型的稳定剂的空间稳定作用都是随伸展到液相中链长度的提高而提高。在这种类型的复合物中,溶解度随 POE 链长增加而提高,这一结果可以迅速被疏水基团的聚氧丙烯链的增长而抵消掉。可以预言,当这种分散剂中聚氧乙烯和聚氧丙烯链都较长时,分散剂的效果最好。

Glazman[66]指出,当被分散的粒子具有亲水性时,常用的 POE

非离子表面活性剂的吸附作用是这样进行的，即将 POE 链定向朝向亲水的粒子表面，而疏水链则定向于水溶液相。随后分散的稳定性是通过双向结构来达到的，这种双向结构是由定向排列的两个表面活性剂层的疏水基团彼此连接形成的，而第二层的 POE 链则定向于水溶液相。例如，对于亲水性粒子，只有当水溶液中表面活性剂的浓度达到或超过疏水基团可以彼此连接的浓度（例如 CMC)时，表面活性剂才起到稳定分散的作用，这一现象常用上面的解释来说明。

（二）非水溶液分散体系

在低介电常数的非水介质中，对于聚沉的电子势垒通常是无效的，并且常用空间势垒去分散固体粒子。当提高分散介质的介电常数时，电子势垒就变得比较重要了。空间势垒可以通过两种途径来提高，一个是在粒子彼此接近时，吸附的表面活性剂分子伸展到分散介质中，通过去溶剂所需的能量来提高空间势垒；另一个是通过完全接近的两个粒子，使在吸附位置上分子的运动和分布受到限制后，导致体系熵的降低，面使空间势垒提高。可以通过吸附在粒子表面上的分子降低有效 Hamaker 常数和粒子之间的相互作用。这种吸附分子从粒子表面伸展出的亲液基团具有与分散液体相似的性质。

例如，加入烷基苯可以改善碳在脂肪烃中的分散性。估计可能是苯环吸附在碳的表面上，而脂肪链则朝向分散液体。提高作用于苯环上的烷基基团的长度和数量可以提高分散系的稳定性。用同样的方式，加入长链的胺可以改善两种固体（如岩盐和钾盐）在非极性溶剂中的分散性。作为分散剂的胺的效率随着胺链长的增加面提高。

Fowkes[67]提出了在非水介质中固体粒子的电子填充机理，其中包括在中性粒子与中性吸附分散剂之间的酸碱作用。当带电的分散剂被解吸时，便以填充胶束中心位置的方式混杂到非水相松散的可逆胶束中去。结论是，酸或碱的聚合物是在非水介质中对固体粒子有效的分散剂。

第六章　乳状液与泡沫

乳状液是一种或多种液体分散于另一种不相溶液中的体系；泡沫是将气相分散于液相之中构成的体系。但它们均为胶体分散体系中分散度较低的粗分散系，并属于热力学不稳定体系。它们能够稳定存在，单靠其自身因素是很难做到的。更多的情况是通过加入第三种组分，以加强体系的稳定性。因此，研究乳状液的类型，乳状液与泡沫的性质，以及它们稳定的机理和稳定的影响因素，构成了本章的核心内容。

第一节　乳状液及其稳定性

一、乳状液的定义

习惯上，将乳状液中以液珠形式存在的一相称为内相，另一相称为外相。若其中一项为水，则称为“水相”，另一项不溶于水的有机液体称为“油相”。内相为水，外相为油的乳状液，称为油包水型乳状液，并用 W/O 表示；内相为油，外相为水的乳状液，称为水包油型乳状液，用 O/W 表示。乳状液内相的大小范围多在 10^{-7} ~ 10^{-5}m，微乳状液内相则为 10^{-8}m 或更小。如果将两个互不相溶的液体放在一起，并用力摇动一段时间后，会形成乳状液。再静止一段时间，它们又会分成两层液相，例如苯和水。显然互不相溶的两个液相形成的乳状液很不稳定。如果在这一体系中加入第三种组分，就会得到比较稳定的乳状液。例如在苯 - 水体系中加入少量的皂液后，所形成的乳状液分层非常缓慢。这种能够增强乳状液稳定性的少量添加物，称为乳化剂。

二、关于乳状液类型的理论

(一)定性理论

所有说明产生 O/W 和 W/O 型乳状液的定性理论,都是在经验的 Bancroft 规则基础上形成的。研究认为,在液 - 液界面上,由表面活性剂分子的吸附和排列所产生的界面区域的两侧,可以具有不同的界面张力(或界面压力),即表面活性剂分子的亲水端与水相分子之间的界面张力(或在亲水端之间的界面压力),不同于表面活性剂的疏水基端与油相分子的界面张力(或疏水端之间的界面压力)。在形成乳状液时,为了缩小具有较大界面张力一侧的面积,界面区域将趋向弯曲,这样可使界面自由能降至最低。如果油-疏水端张力大于水-亲水基端的张力(或低于界面压力),则前者的面积将被缩小,界面膜向油一侧弯曲导致水包油并形成 O/W 型乳状液。反之,若水-亲水基端的张力大于油一疏水端的张力(或低于界面力),则水-亲水基端一侧的面积将被缩小,引起界面膜向水相一侧弯曲,结果形成 W/O 型乳状液。当然,油溶性乳化剂将在油界面产生一个较低的界面张力(或较大的界面压),首先形成 W/O 型乳状液;而水溶性乳化剂,则在水的界面产生一个较低的界面张力(或较高的界面压力),形成一种 O/W 型乳状液。

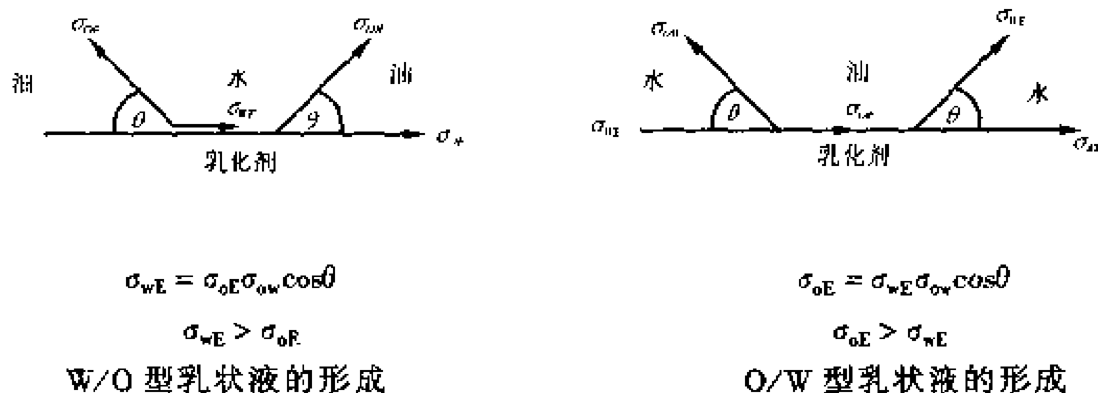


图 6-1 接触角对乳状液类型的影响

另外,可以根据油-水-乳化剂边界处接触角的不同(图 6-1),解释这样两种类型乳状液的形成。如果当油、水和乳化剂三者之

间接触时，油的接触角（测定以油相为基准的接触角）小于 90°，则油的表面向水相一方弯曲，形成 W/O 型乳状液。然而，应注意的是，若油的接触角小于 90°，则 $\sigma_{oE} < \sigma_{wE}$，（其中 σ_{oE}，σ_{wE}分别为油与乳化剂之间的界面张力和水与乳化剂之间的界面张力），即乳化剂的疏水基多于亲水基。若水的接触角小于 90°，则 $\sigma_{oE} > \sigma_{wE}$，乳化剂的亲水基多于疏水基。因此，亲水性能较强的乳化剂产生 O/W 型乳状液，而疏水性能较强的乳化剂产生 W/O 型乳状液。如果乳化剂溶于水相和油相的二者之一或者二者都溶，则它溶于那一相的接触角就不存在，而不能被测定。所以，只有当吸附在固体表面上的乳化剂既不溶于水也不溶于油，使得该固体既不溶于水也不溶于油时，这种关系才是定量的。对于下列情况的乳化剂只能作为定性讨论：当乳化剂只溶于水相或油相中的一相时，它与相溶那一相的接触角为零，这一接触角必然小于乳化剂所不溶于那一相的接触角。因此，与乳化剂相溶的那一相就是乳状液的外相。即油溶性乳化剂首先形成 W/O 型乳状液，而那些水溶性乳化剂，则优先形成 O/W 型乳状液。

对于含有表面活性剂的 $BaSO_4$ 乳状液接触角的测定已经证实了上述概念。当在液相中测定的接触面稍微大于 90°时，形成 W/O 型乳状液；稍微小于 90°时，形成 O/W 型乳状液。如果接触角远大于 90°时，$BaSO_4$ 粒子分散在油相中；如果接触角小于 90°很多，则 $BaSO_4$ 粒子分散在水相中。在后两种情况下，乳状液被破坏。

根据在油－水界面上，油滴和水滴聚结的研究证实这样一个结论：即内相应是与乳化剂具有较高接触角的一相；而且假定对于两种类型乳状液的形成还存在另外一个因素。据信，构成液滴的物质可以具备润湿在液滴与外相之间吸附膜的能力，液滴在外相中的稳定性主要由这一能力的大小来确定。如果在液滴中的物质可以润湿界面膜（即在构成膜的乳化剂与液滴中的物质之间存在一个较低的接触角），那么由于外相很难去润湿两个液滴之间的区域，液滴将不易发生聚结，乳状液是稳定的，因此在乳状液的液滴

中含有不易润湿乳化剂的一相(即该相使得液滴与乳化剂的接触角较大)时,将形成更稳定的乳状液。

(二)乳状液类型的动力学理论

Davies 和 Rideal 在 Smoluchowski 胶体聚沉理论的基础上,提出了在乳状液中液滴聚结速度的定量描述。在一个分散体系中,由扩散控制球形粒子的聚集速度时,有下列关系式

$$-\mathrm{d}n/\mathrm{d}t = 4\pi Drn^2 \quad (6\text{-}1)$$

式中,D 为扩散系数;r 为碰撞半径(聚集开始时,两个粒子中心之间的距离);n 为单位体积内的粒子数。假设粒子的每次碰撞都是有效的,并以此来计算粒子数目的减少。在所有的分散体系中,都存在一个对于聚集的能垒 E,因此有

$$-\mathrm{d}n/\mathrm{d}t = 4\pi Drn^2\mathrm{e}^{-E/kT} \quad (6\text{-}2)$$

在给定温度下对上式积分,得

$$1/n = 4\pi Drtn^2\mathrm{e}^{-E/kT} + C \quad (6\text{-}3)$$

式中,C 为积分常数。根据 Einstein 方程

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta a}$$

式中,a 是粒子的平均半径;假设粒子在接触时(即当 $r = 2a$)即发生聚结,则

$$\frac{1}{n} = \frac{4kT}{3\eta}t\mathrm{e}^{-E/kT} + C \quad (6\text{-}4)$$

用 $1/n$ 对 t 作图(n 由显微镜下观察的每单位体积中的粒子数来确定),由曲线的斜率来估计 E 值。可以看出,E 随乳状液中粒子的大小和数量的变化而改变。

假设 $\bar{V} = V/n$ 为粒子的平均体积,其中 V 为分散相的体积分数,则

$$\bar{V} = \frac{4VkT}{3\eta}t\mathrm{e}^{-E/kT} + C \quad (6\text{-}5)$$

对上式求导,得出粒子聚结速度的表达式

$$\frac{d\bar{V}}{dt}=\frac{4VkT}{3\eta}e^{-E/kT}=Ae^{-E/kT} \tag{6-6}$$

并以此来说明乳状液的稳定性。A 对于给定体系为常数,称为碰撞因子。从聚结能垒 E 的数值可以看出乳化剂的影响,E 包括机械能垒和电子能垒两部分。式(6-6)即为有水滴和油滴两种液滴存在时,乳状液形成类型的聚结动力学方程,并称为 Davies 速度方程。

根据上述动力学理论,在有乳状剂存在的情况下,将油和水搅拌在一起时,所形成乳状液的类型是由两个竞争过程的相对速度来决定的。这两个过程分别为:(1)油滴的聚结和(2)水滴的聚结。利用搅拌,同时将油相和水相分散为液滴,随后是在这些液滴的界面周围吸附上乳化剂。聚结速度较快的一相,则成为连续的外相。如果水滴的聚结速度大于油滴的聚结速度,则形成 O/W 型乳状液;若油滴的聚结速度大于水滴的聚结速度,就形成 W/O 型乳状液。当两相的聚结速度相同时,体积较大的一项将成为外相。

通常,在界面膜中的亲水基团构成一个对于油滴聚结的势垒,与此同时,在界面膜中的疏水基团构成一个对于水滴聚结的势垒。所以,对于一个亲水基团占优势的界面膜,有形成 O/W 型乳状液的趋势。反之,若疏水基团占优势,则趋于形成 W/O 型乳状液。

根据 Davies 方程,当速度为碰撞因子的 10^{-2}倍时(即 $Ae^{-E/kT}=10^{-2}A$),为快速聚结。这种快速聚结在一个小时之内分散相完全聚结;而当聚结速度为 $10^{-5}A$ 时,聚结速度相当缓慢,在这类分散体系中的分散相可以保持数月的稳定性。因此,如果在体系中一相的聚结速度约为 $10^{-5}A$,而另一项的聚结速度相当快,将形成由具有缓慢聚结速度的一相作为连续外相的稳定的乳状液。另一方面若两相聚结速度都是 $10^{-2}A$,两相将迅速聚结,乳状液被破坏。

如果在乳状液中加入某种物质,或变化某个条件,都可以使两相以下面的方式改变聚结速度:连续相的聚结速度降低相当快(如

达到约 $10^{-5}A$)，而分散相的聚结速度却提高非常快(如达到 $10^{-2}A$)，这时的乳状液在搅拌的条件下将发生内相与外相的转换。

三、影响乳状液稳定的因素

(一)界面膜的物理性质

在乳状液中，被分散液体的液滴以匀速运动，因此在它们之间经常发生碰撞，如果在碰撞时，粗乳状液中两个碰撞液滴周围的界面膜破裂，两液滴将聚结形成一个较大的液滴，因为这样可以降低体系的自由能。如果这个过程连续进行，分散相将从乳状液中分离出来，同时乳状液被破坏。所以，界面膜的机械强度是确定粗乳状液稳定性的一个主要因素。

为达到最大的机械强度，压缩由吸附的表面活性剂形成的界面膜，使其具有强的横向分子间力，并表现出高的膜弹性。在乳状液中，两个碰撞液滴之间的液膜与在泡沫中两个相邻气泡之间的液层是一样的，由于相同的原因而表现出膜的弹性。

由于高纯度的表面活性剂往往产生不是完全封闭的界面膜，所以机械性能不是很强。一个好的乳化剂通常都是由两个或两个以上的表面活性剂组成，而不是单一的表面活性剂。常见的组合是由一个水溶性表面活性剂和一个油溶性表面活性剂组成。油溶性表面活性剂一般含有一个长的直链的疏水基团，以及唯一的短极性亲水基团，这种表面活性剂提高在界面膜中表面活性剂分子之间的横向相互作用，并压缩该液膜。此时液膜的机械强度要好于没加表面活性剂时的强度。例如，将一定量的月桂醇加到十二烷基硫酸钠乳状液中，使其在内相表面形成一个封闭式包裹的单分子膜，由此提高乳状液的稳定性；通过加入压缩双电层的 NaCl，可以降低离子端之间的静电排斥力，并使得表面活性剂的疏水链彼此更加接近。

液晶的形成也可以稳定乳状液。通过在围绕分散粒子界面上的积累，粒子周围的液晶形成高粘度区域，这一区域阻止单个液滴

的聚结，并为防止分散粒子彼此接近到引力发挥作用的距离而提供一个空间势垒。

作为油溶性和水溶性表面活性剂混合使用的例子，Span（失水山梨醇脂）和 Tween（聚氧乙烯失水山梨醇脂）的混合物是一个具有多种以上用途的乳化剂。由于 Tween 与水溶性表面活性剂产生一个较大的相互作用，所以它与非聚氧乙烯化的酯相比较，能够更进一步伸展到水中。并且可以认为，在界面膜中彼此接近的两种物质的疏水基团更加靠近，甚至比只有一种表面活性剂存在时，疏水基团的相互作用更强烈。图 6-2 给出了在界面上的混合结构。

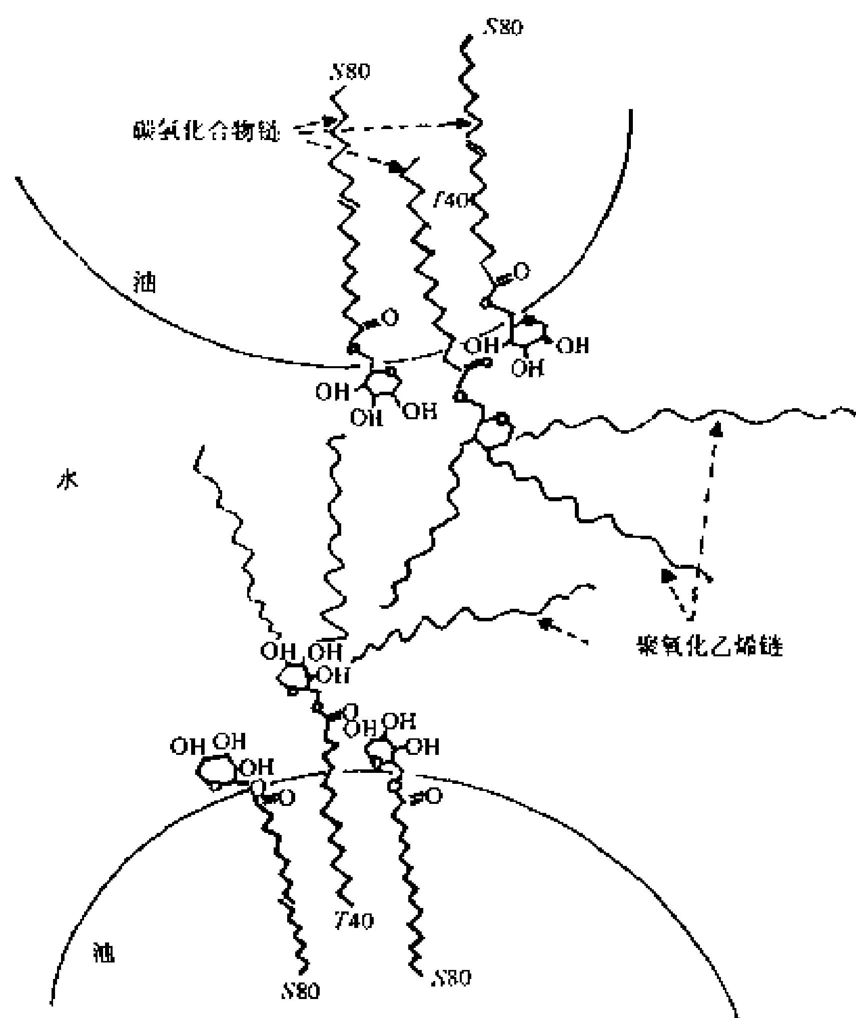


图 6-2　在油水界面上 Span(80)和 Tween(40)之间的多元结构

尤其在 W/O 型的粗乳状液中，围绕液滴的界面膜的强度必须更大。研究认为，这种膜具有非常强的横向分子间作用力。就界面而言，它具有一种良好的扩张定向性，使膜的弹性大大提高。具有上述特性的膜可以称为固体压缩型膜。由于在 W/O 型乳液中，水滴携带很少的或不带有电荷，对于液滴的聚结不具备电子势垒。因此，这种类型的膜对于 W/O 型乳状液是非常必要的。在 W/O 型粗乳状液中，防止液滴聚结的主要因素是界面膜的机械强度，若在相邻液滴的频繁碰撞下，乳状液仍能保持稳定，就要求膜必须具有超常的强度。与在 O/W 型乳状液中油滴的球形形状对比，在 W/O 乳状液中水滴的不规则形状，证实了在这种乳状液中界面膜的高度弹性。

（二）内相聚结的电子势垒和空间势垒

在分散液滴（内相）上存在的电荷对于彼此完全接近的两个粒子构成了一个电子势垒。这被认为是在 O/W 型乳状液中唯一的一个重要因素。在 O/W 型乳状液中，分散液滴上的电荷来源于用亲水基末端定向于水相的表面活性剂的吸附层。在由离子型乳化剂稳定的乳状液中，在分散粒子上的电荷符号总是决定于两性离子所带的符号。在由非离子型表面活性剂稳定的乳状液中，内相上的电荷可以来源于外相中离子的吸附，也可以来源于内相与外相之间的摩擦接触。在后一种情况下，具有较高介电常数的一相带有正电荷。实验数据表明，在 W/O 型乳状液中的分散粒子上只有很少的电荷，而且存在的任何一种电荷与体系稳定性之间都没有相互联系。事实上，对于用多价金属的油酸皂类稳定的水在苯中的乳状液来说，在 Zeta 电势和反对聚结的稳定性之间并非是互换的。在这些体系中真正的稳定剂，可能是那些由最初的金属油酸盐水解产生的难溶性的碱金属油酸盐。那些不能稳定水在苯中的乳状液的金属油酸盐未发生水解，并具有最高的 Zeta 电势。若水解产物在两相中都是难溶的，它就会在界面上积累，并防止在油相中双电层的形成，由于这些碱金属的油酸盐优先吸附于苯，由此

形成的界面膜或界面层就能阻止水滴的聚结。

彼此完全接近的两个分散液滴，可以迫使界面膜形成一个较高的能量分布，在这种界面膜中出现的积集又将对彼此接近的液滴构成一个空间势垒。在 O/W 型乳状液中，当两个分散液滴彼此完全接近时，能够迫使构成界面膜的表面活性剂上高水合化的亲水基团发生去水合作用；或迫使长的聚氧乙烯链一改平常的卷曲排布，而在水中彼此接近构成这样一个空间势垒。在 W/O 型乳状液中，长的烷基基团从构成界面膜的表面活性剂那里伸展到油相，并产生一个上述的空间势垒。

(三)外相的粘度

对于球形液滴有下列 Einstein 公式的形式

$$D=\frac{kT}{6\pi\eta a} \tag{6-7}$$

式中，a 为液滴的半径。所以提高外相(或连续相)的粘度会降低液滴的扩散系数 D。当扩散系数降低时，粒子的碰撞频率以及它们的聚结速度都会降低。当提高悬浮粒子的数量时，外相的粘度也随之提高，这就是许多乳状液在浓缩时比稀释的情况下更稳定的原因。为了这样一个目的，经常在乳状液中加入一些特殊的成分以提高外相的粘度，这些特殊成分是天然或合成的增稠剂。Fribger 指出，在稳定乳状液时，有液晶相存在的重要性。在一定浓度下的油、水和乳化剂体系中，形成提高连续相粘度的液晶中间相可以大大提高乳状液的稳定性。

(四)液滴的大小分布

影响液滴聚结速度的一个因素是液滴的大小分布。分布范围越小，乳状液就越稳定。由于较大的液滴在单位体积内具有的界面积小于较小液滴，所以在粗乳状液中的热力学稳定性大于小液滴的乳状液，并且先发生那些较小液滴的聚结。如果这种过程连续进行，最终的结局是乳状液的破坏。因此，具有完全一样的大小

分布的乳状液比具有较宽粒子分布但平均粒子大小与前边相同的乳状液要稳定得多。

(五)相体积比

当提高粗乳状液中分散相的体积时,界面膜将扩张至与分散物质的液滴越来越远,体系的稳定性降低。当分散相的体积提高,并超过连续相时,由于分散相界面的面积大于包围这些分散相所需连续相的面积,所以 O/W 型或 W/O 型乳状液相对于另一种类型的乳状液变得越来越不稳定。因此,除非乳化剂只具备形成一种类型乳状液的能力,否则当加入的分散相越来越多时,常常发生乳状液类型的转换。

(六)温度

温度的变化会引起在两相之间界面张力、界面膜的性质、在两相中乳化剂的相对稳定性、液相的气压以及分散粒子的热运动的变化。所以,温度的变化常常使乳状液的稳定性发生相当大的变化。它可以使乳状液转换类型或破坏乳状液。当温度接近乳化剂在它所溶解的溶剂中溶解能力的最低点时,乳状剂的效果最好,这是由于在该点上它们的表面活性最大。由于乳化剂的稳定性一般是随温度的变化而变化,因此乳状液的稳定性也将随之变化。最终,任何干扰界面的因素都将降低乳状液的稳定性,提高温度所引起的气压提高将加快通过界面上分子的流动,结果导致乳状液稳定性的降低。

第二节　乳状液类型的转换

通过改变一些乳化作用的条件,可以使乳状液 W/O 型变到 O/W 型或者相反。能使两种类型乳状液相互转换的条件包括以下几个方面。

(一)各相加入的次序

将水加到含有乳化剂的油中,可以得到 W/O 型乳状液;若将油加到含有同样乳化剂的水中则可以产生 O/W 型乳状液。

(二)乳化剂的性质

当所使用的乳化剂具有较强的油溶性时,趋向于形成 W/O 型乳状液;而当乳化剂具有较强的水溶性时,则是产生 O/W 型乳状液。

(三)相体积比

提高油在水中的体积比有产生 W/O 型乳状液的趋势;反之,则形成 O/W 型乳状液。

(四)乳状液中溶解乳化剂的相

当在水溶液中所使用的乳化剂含有更多的亲水基时,似乎有助于形成 O/W 乳状液。

(五)体系的温度

对于用聚氯乙烯型非离子表面活性剂稳定的 O/W 型乳状液,当提高体系的温度时,表面活性剂变得更加亲水,同时乳状液转而变成 W/O 型;另一方面,一些用离子型乳化剂稳定的 O/W 型乳状液,在冷却时,可以转而形成 W/O 型乳状液。

(六)电解质或其他添加物

将强电解质加到用离子型表面活性剂稳定的 O/W 型乳状液中,可以使乳状液转化为 W/O 型。这是由于电解质的加入降低了分散粒子上的 Zeta 电势,并提高了表面活性剂离子与反离子之间的相互作用,从而降低了表面活性剂的亲水性;当把长链的醇或脂肪酸加到一个 O/W 型乳状剂液中,可使其转化为 W/O 型。这是由于此时的乳化剂含有更多的疏水基。

在 O/W 型乳状液转换成 W/O 型的过程中,分散油滴上面的任何一种电荷都必须除去,而且这些过程都与由原始界面膜形成的固体压缩膜有关。图 6-3 用图解法描述了这一过程。根据这一原理,

中和 O/W 型乳状液中的带电膜,油滴有聚集并形成连续相的趋势。由界面膜包围被捕集的水,并重新组合形成不规则形状的水滴,水滴又被坚实而不变的膜所稳定,结果形成一种 W/O 型乳状液。

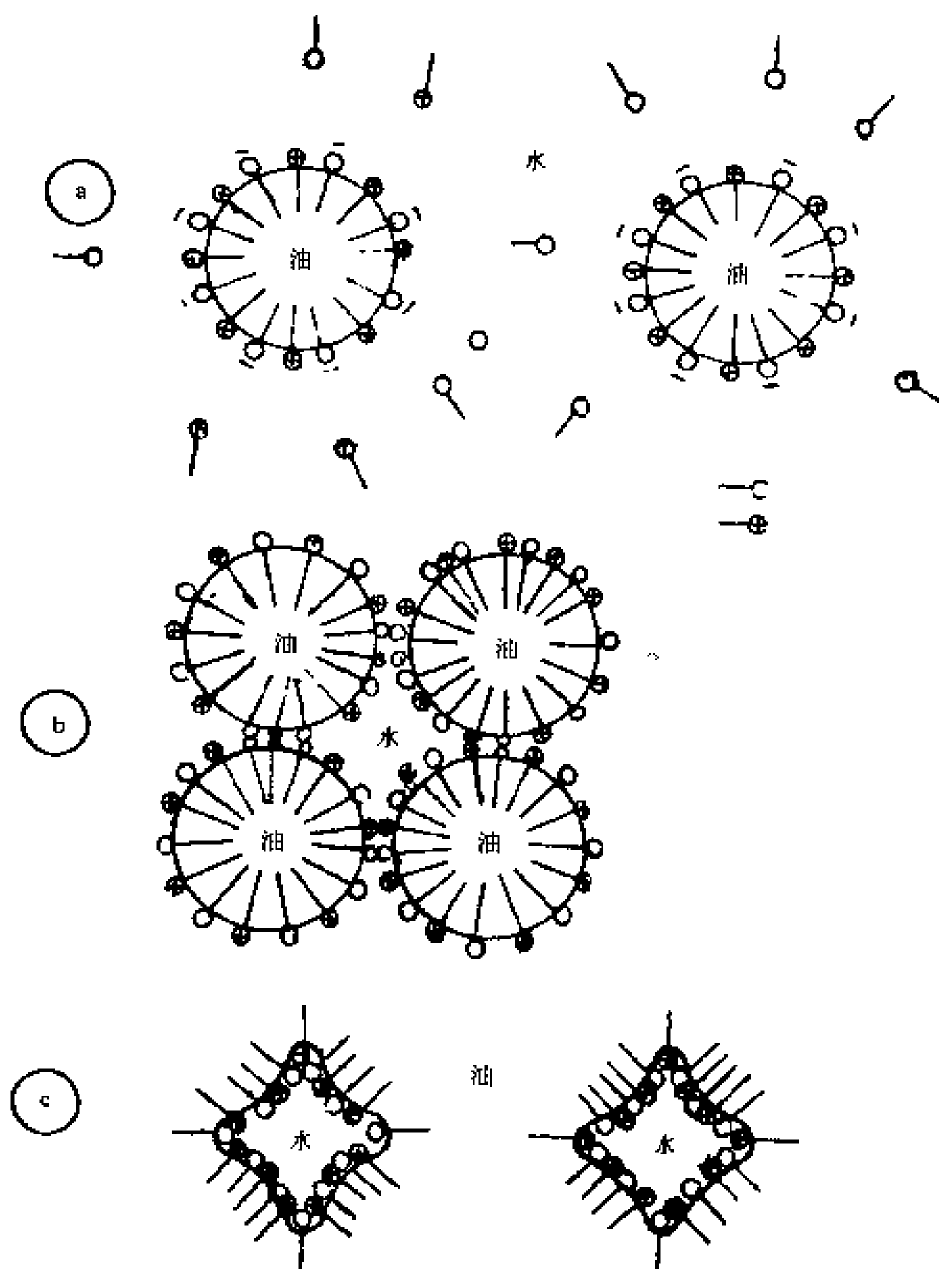


图 6-3　由烷基硫酸钠和胆甾醇的界面膜稳定的 O/W 型乳状液在加入多价阳离子的情况下转换为 W/O 型乳状液

第三节　多级乳化和微乳化作用

一、多级乳化作用

近年来，人们对多级乳状液的兴趣在不断提高。其中部分潜在的原因是多级乳状液可以为下列过程提供一个有利的工具：(1)将药物传送到人体的特定部位，而这种药物对人体的其他器官无有害影响；(2)延长具有短的生物半衰期的药物的释放。有 W/O/W 型和 O/W/O 型两种类型的多级乳状液。在第一种类型(图 6-4a)中，悬浮在溶液(W)中的非水溶性液体(O)小球，它们自身又含有一种水溶液的分散的小球；在 O/W/O 型乳状液(图 6-4b)中，分散在油相中的水溶液小球，含有分散的油状粒子。W/O/W 的形式被认为是在完成 W/O 型向 O/W 型乳状液转换之前的一个中间相。

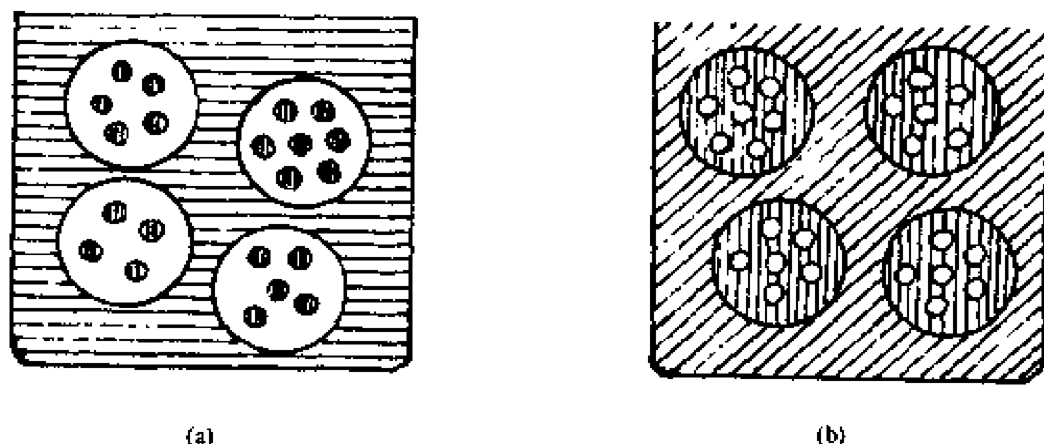


图 6-4　多级乳状液

(a)W/O/W 型乳状液；(b)O/W/O 型乳状液

Matsumoto[68]等人发现，可以分两个步骤来准备 W/O/W 型乳状液，在搅拌的情况下，将预先制备的 W/O 型乳状液缓慢加到含有亲水性乳化剂的水溶液中。如果在形成 W/O 型乳状液时，用一种亲水性乳化剂的稀水溶液作为水相(即亲液乳化剂的浓度在

1/20～1/50范围内),有可能一步就可以制成 W/O/W 型乳状液。当水与油的体积比大于 0.7 时发生逆转,形成 O/W 型和 W/O/W 型乳状液的混合物。用这一技术制备的 W/O/W 型乳状液,需要在 W/O 型乳状液中具有一个封闭式包裹的界面膜。

在一般情况下,为了得到的 W/O/W 型乳状液,要求在准备 W/O 型乳状液期间,油相中亲油的乳化剂的浓度要高;而在形成 W/O/W 型乳状液期间,水溶液相中的亲水性乳化剂的浓度要低。在一些情况下,为了得到大于 90%的 W/O/W 型乳状液的产物,在油相中亲油型乳化剂的浓度必须超过 30%,并且是水溶液相中亲水性乳化剂浓度的 10～60 倍。Matsumoto[69]认为在亲水性乳化剂中有阴离子表面活性剂存在时,产生稳定性较高的 W/O/W 型乳状液。Omnotosho[70]将蛋白质(如牛的血清蛋白)加到水溶液的内相中所形成的 W/O/W 乳状液就是一个例子。

二、微乳化作用

微乳状液是含有两个互不相溶液体,粒子直径在 10～100nm 范围内的透明的多分散系.常常在缓慢混合各组分时得到微乳状液。微乳状液明显不同于粗乳状液和小颗粒乳状液,这是由于必须经过强烈地搅拌才能形成后两种乳状液。微乳状液可以是水外相的(O/W)或是油外相的(W/O),也可以是二者都有。

关于微乳状液,在某些方面还存在一些争论。例如,在分散相粒子之间界面的性质(不连续或双连续)、连续相的性质(为膨胀胶束溶液,因此是单相的热力学稳定体系;或是非常小粒子的乳状液,因此为两相,是动力学稳定的体系)以及微乳状液是含有一种类型的分散粒子或胶束,还是含有多种类型的分散粒子或胶束,等等。

无论认为微乳状液是一种通过增溶二级溶液所形成的膨胀胶束的液体;还是在二级溶液中一种液体的小液滴的分散物系,都要求反对形成这两种液体的微乳状液的界面张力必须为零。在第一种情况中,体系为一相,因此不存在对抗哪一种液体的界面,而只

要胶束具有增溶更多的二级溶液的能力就行。在第二种情况中，界面积是如此的大，以致于界面张力非常低，只有这样才能用非常小的功促使微乳状液的形成。此外，界面区域必须具有高度的柔韧性，这种高度的柔韧性要么满足包围相当小液滴所需大的曲率半径，要么有易于从连续的油相到连续的水相的结构转变，这也是微乳状液的特性。

被普遍接受的微乳状液的定义为，在三相体系中，微乳状液是在一个非极性相(O)和一个水溶液相(W)两项之间表面活性剂的一个透明流动的中间相(见图 6-5)；如果提高表面活性剂的浓度，那么中间相就把 O 相和 W 相二者溶于一相，即微乳状液。

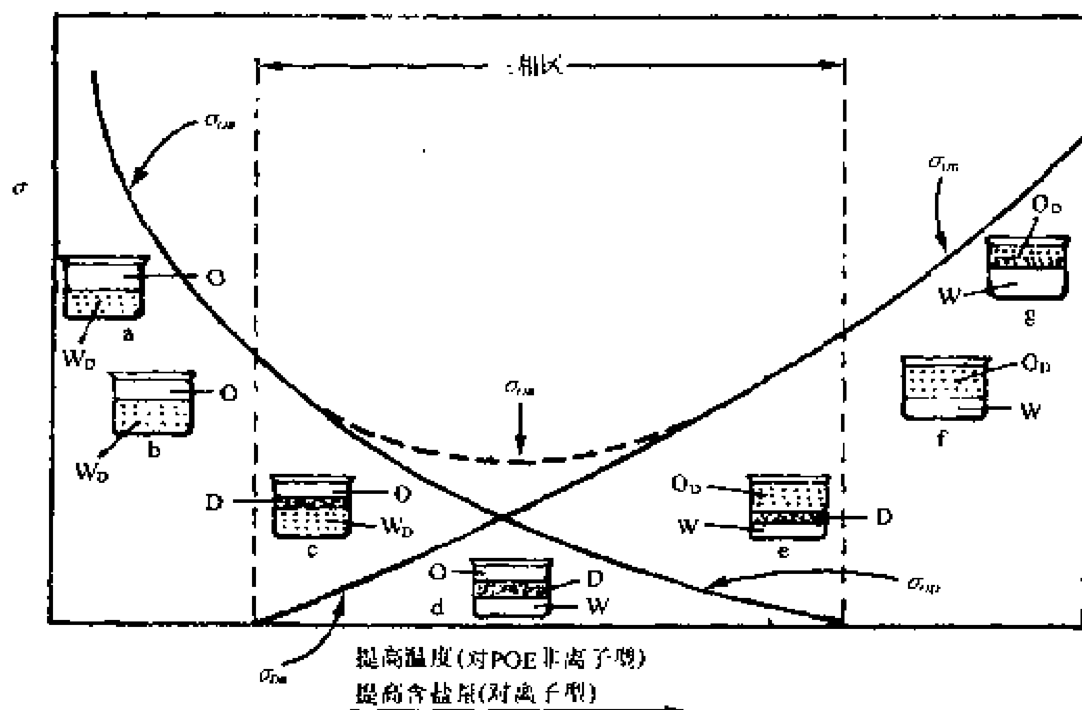


图 6-5　分子周围环境对界面张力和相体积的影响

(图中 D 表示表面活性剂)

下面通过对图 6-5 的分析，讨论微乳状液(中间相)形成的条件。由图 6-5 可以看出，在有过量的非极性物质存在的情况下，加入具有恰当结构的表面活性剂(如 POE 非离子型表面活性剂)，在温度较低时，构成一个界面张力较高的二相体系(O 相和 WD 相)。

当温度提高时，伴随在 O/W 之间界面张力的降低，水溶液相 WD 的体积提高，而非极性相 O 的体积却下降(图 6-5 中 a,b)。随着温度的进一步提高，POE 链变得越来越去水化，表面活性剂变得更加亲油，并有越来越多的非极性物质 O 被加溶到不平衡的胶束中。当达到非离子表面活性剂浊点附近时，表面活性剂的胶束同被增溶的物质一起，开始从 WD 中分离出来，形成独立的 D 相。如果此时仍有过量的 O 存在，体系将由三相共存：过量的 O 相；D 相，即所谓的中间相，其中含有与被增溶的 W 和 O 在一起的表面活性剂；以及水溶液相 WD(图 6-5 中 c)。

此时的 O/W_D 界面已被 D/WD 界面取代，D/W_D 的界面张力 σ_{DW}趋于零。在这一点上，还有一个 O/D 界面，该界面张力也是低的。当温度继续升高时，越来越多的表面活性剂携带它们所增溶的 O 和 W 相，从 W_D 中分出来。W_D 相体积降低的同时，中间相 D 的体积增大；面界面张力 σ_{OD}不断降低的同时，σ_{DW}不断提高。由于表面活性剂胶束从水溶液中的分离，已使该相转变成只含有少量未胶束化表面活性剂的一相(W)(图 6-5 中 d)。在三相区域里，当 D 的量非常少的时候，σ_{OW}的值近似等于 σ_{DW}与 σ_{OW}的加和。

随着温度的提高，表面活性剂变得越来越亲油，当达到胶束开始转向的那一点时(图 6-6)，那些转向的胶束携带它们所增溶的水一起溶解到过量的 O 相中，并形成一种反向胶束溶液 O_D。这一过程伴随着 O_D 相体积的提高和 D 相降低至一个非常小的体积(图 6-5e)。界面张力 σ_{DO}趋于零的同时，σ_{DW}在不断地提高。最终，当 D 全部溶于 O_D 相时，剩下的只有 W 相(图 6-5 中 f)。在这一点上，D/W界面消失，仍然很低的界面张力 σ_{DW}被σ_{OW}所取代。随着温度的进一步提高，表面活性剂变得更加亲油，反向胶束的增溶能力降低，更多的水分离出来，并且 σ_{OW}不断提高(图 6-5 中 g)。Puig[71] 认为，这种超低的界面张力($\ll$1dyn/cm)只有在三相区域中才可能出现。

在所有三相存在的温度下，中间相 D 的最大体积与体系中表

面活性剂的百分含量有关。如果表面活性剂的百分含量非常小，肉眼观察不到D相，体系看上去只有两相；如果表面活性剂的含量是大的，则水溶液相和非极性相可以完全被增溶到表面活性剂当中，这时体系只含有一相，即形成了微乳状液。

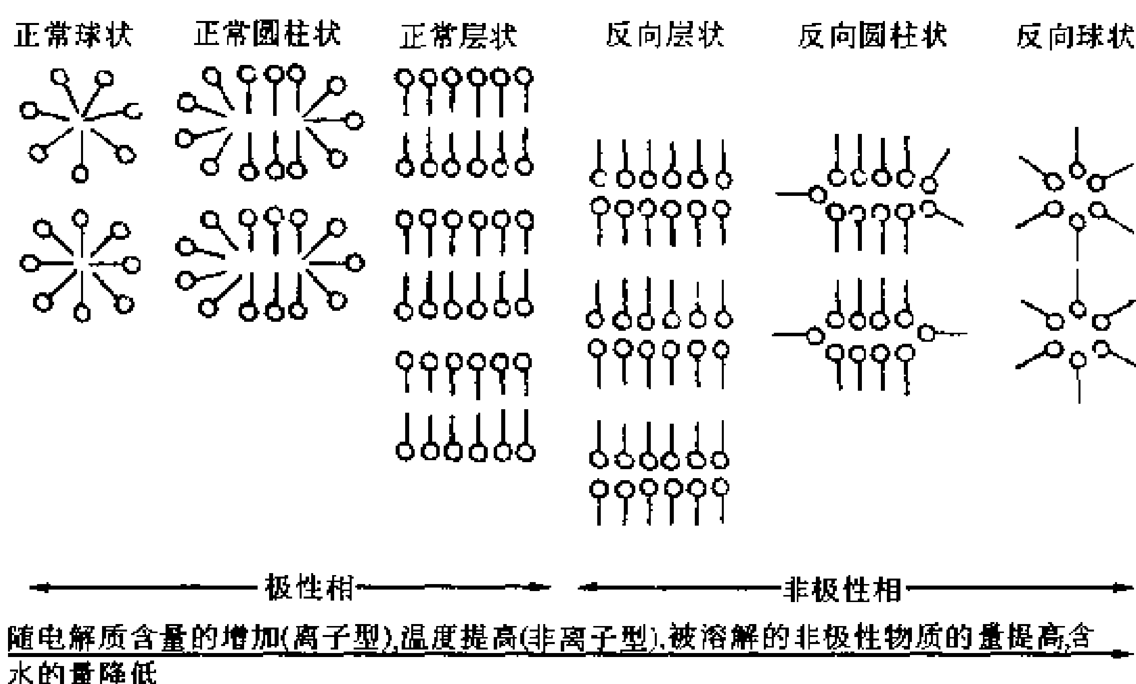


图6-6　增溶量和其他分子的环境因素对胶束结构的影响
(注意：在亲水与疏水基之间有小的距离变化，就能发生正常胶束与反向胶束之间的转换)

关于在与过量的W和O相平衡时，中间相D的结构，已经成为一个非常有趣并活跃的研究课题。有数据表明[72~75]，由于在对抗W和O两相的最小界面张力点上所对应那相的浓度梯度、密度和其他性质似乎与在正常重力作用下的状态或离心作用有关，所以它可能不是均相，而是正常胶束与反相胶束的混合物。Scriven[76]假设中间相D具有双连续的结构。如果存在的表面活性剂物质具有长的直链疏水基团，则在中间相中可能出现圆柱状或层状结构[77]。

在POE非离子表面活性剂的体系中，改变温度不是产生这些

相变和超低界面张力的唯一方法。对于适当结构的离子型表面活性剂，若加入电解质（如 NaCl），随之发生的离子端基团电子相互作用的降低，可以使表面活性剂由亲水变为亲油。随着含盐量的提高，这一体系可以表现出与 POE 非离子表面活性剂随温度化相同的那些现象，如相变，增溶作用以及界面张力的变化。亲水或亲油的极性成分的加入也可以改变体系的亲水或亲油的特性，例如体系对水或油的增溶作用，以及界面张力。

从上面的讨论可知，对于微乳化剂（如 POE 非离子表面活性剂）具有一特征温度，在这一特征温度时，表面活性剂的亲水和亲油特性彼此平衡，而且界面张力 σ_{OW} 趋于或达到最小值。这一温度可以通过计算确定。例如，表面活性剂相增溶等体积的水和非极性物时的温度，是在表面活性剂、水和非极性物质形成的乳状液发生转换时的温度，即相转换温度（PIT）。同样，还有一个离子型表面活性剂的亲水和亲油平衡时的电解质含量。在表面活性剂所增溶的水和非极性物的体积相同的那点，所对应的盐含量为最佳盐含量，这一点已被广泛地用于增加油的回收率的研究。

Robbins[78]研究发现，增溶到表面活性剂中水的体积 V_W（或非极性物质的体积 V_O）相对于表面活性剂自身的体积 V_s 越大，表面张力 σ_{DW}，σ_{OD} 和 σ_{OW} 就越低。这是容易理解的，因为对于正常的反向胶束，当增溶的数量提高时，对抗增溶溶液的界面张力就降低。在存在过量增溶的情况下，增溶的数量越大，两相的性质彼此就越趋于接近。

Winson[79,80]提出的比值 R，被称为 Winsor 比，它便于找出亲水溶剂 W，亲油溶剂 O 以及表面活性剂 C 的改变与界面张力及相体积的关系，并用有关的分子之间相互作用来解释这些关系。Winsor 比是根据体系增溶 W 和 O 的相对趋势提出来的，该比值为

$$R = \frac{A_{CO} - A_{OO} - A_{LL}}{A_{CW} - A_{WW} - A_{HH}} \tag{6-8}$$

式中，A_{CO} 和 A_{CW} 分别为在促进另一液相的增溶作用时，单位界面

积的 C 与 O 和 W 的相互作用强度；A_{OO}和 A_{WW}分别为当对抗在它们中的增溶作用时，在 O 和 W 中，溶剂分子各自的自身相互作用强度；A_{LL}和 A_{HH}分别为表面活性剂分子的亲油和亲水部分之间自身相互作用的强度，它们也与增溶作用相对抗。当 $R \ll 1$ 时，胶束增溶 O 比增溶 W 容易得多，即形成图 6-5 中的 a 和 b 形式；当 $R \gg 1$ 时，增溶 W 比增溶 O 容易得多，为图 6-5 中 f，g 形式；当 $R \cong 1$ 时，有两种情况：一种是形成三相物系(图 6-5 中 d)；另一种是形成一相的微乳状液。当 $R \cong 1$ 时，R 的表达式中分子的数值越大，则对于 W(或 O)的增溶能力就越大，结果必然是形成微乳状液的趋势增大。通过改变表面活性剂的结构或体系的温度、加入辅助表面活性剂或加入电解质来改变的 Winsor 比，说明了体系对于 W 或 O，或同时对于二者增溶能力的变化。

虽然一种表面活性剂微乳状液已被制备[81]，但通常的微乳状液还是由二个或二个以上的表面活性剂或一种表面活性剂与一种辅助表面活性剂(为一种中等链长的极性化合物)的一种混合物制备而成。组合的要求是，对于在使用条件下的油相和水相，提供恰当的亲水和亲油平衡性质。实验上确定这种平衡，是通过将油和水相与组合的表面活性剂-辅助表面活性剂混合得到的，它可以是图 6-5 中的任何一种类型。为此目的，使用刻度容器，可以随时测量相体积。然后调节表面活性剂-辅助表面活性剂的组分，使得 Winsor 比 R 值趋于 1。如果最终得到的是三相体系，而不是一相的微乳状液，可以提高表面活性剂-辅助表面活性剂混合物的浓度，直到水相和油相都被增溶到表面活性剂相中为止。

第四节　乳化剂的选择

一、乳化剂应具备的特点

可将乳化剂分为四种类型：表面活性剂类乳化剂、高分子型乳化剂、天然产物类乳化剂以及固体粉末乳化剂。从前面的介绍可

以看出表面活性剂类乳化剂的重要性及其广泛的应用范围，主要原因是由于这类乳化剂可以按乳状液性质的需要进行设计与合成。所以，这里介绍表面活性剂类乳化剂的选择。

与泡沫比较，乳状液的油和水两相中可变的组成，使得表面活性剂的化学结构与它们的乳化能力之间的相互关系变得复杂化了。这是因为泡沫中一相（气相）的组成约为常量，而且发泡剂的活性与结构之间存在一些特殊的联系。况且，所使用乳化剂的浓度不仅决定乳化剂的乳化能力，甚至还能决定形成乳状液的类型（O/W 或 W/O）。作为乳化剂的一个选择结果，还必须考虑到两相的组成和乳化剂的浓度，所以在任何一种特定规则中，都不能将专门的表面活性剂作为一般的乳化剂来评价。然而，有一些一般性的准则，可能有助于作为乳化剂的表面活性剂的选择。通常，起乳化剂作用的表面活性剂应具备以下几个特点。

（一）在一特定体系中所使用的表面活性剂，应该表现出好的表面活性，并产生一个低的界面张力。这意味着它必须具有移到界面的趋势，而不是保留溶解在两相中哪一相的体相里。因此，它必须具有亲液和疏液基团的平衡，面没有必要相等。这样，表而活性剂将使两个体相的结构发生某种程度上的变形。若表面活性剂在任何一个体相中的溶解度太大，那么它的实用性就值得怀疑了。

（二）由于在组成界面膜的分子之间存在横向的相互作用，所以在界面上必须由一种或连同其他吸附在界面上的分子一起形成一个压缩的界面膜。即对于 O/W 型乳状液，在界面膜中的疏水基团之间应当具有强的横向作用；而对于 W/O 型乳状液，亲水基团之间应具有强的相互作用。

（三）作为乳化剂的表面活性剂，它们必须能够在一定速度下迁移到界面上去，以保证在乳状液形成的这段时间内，使得界面张力降至较低的数值。因为对于给定的表面活性剂迁移到界面上的速度往往是可以改变的，这一速度与该表面活性剂在乳化过程进行之前时在油相中还是在水相中有关，所以，表面活性剂的乳化行

为常常依赖于在乳化作用之前它所存在的那一相。

在前边讨论的基础上，已经建立了两条非常通用的准则：(1)优先溶于油的乳化剂形成 W/O 型乳状液；(2)一种优先溶于油的乳化剂与一种先溶于水的乳化剂的混合物所产生的乳状液，往往比一种单一表面活性剂所产生的乳状液的性质更好、更稳定。为此可以加入考虑到油相性质的第三条准则：(3)油相的极性越大，乳化剂就越加亲水，被乳化的油的非极性越大乳化剂将更加亲油。在选择最合适的乳化剂或乳化剂的组合时，这一概括为使给定的体系做最小功的许多方法提供了选择的基础。

二、乳化剂的选择方法

乳化剂的选择有三种常用的方法：(1)HLB 值法；(2)PIT 法；(3)最大增溶法。其中前两种方法在第三章第二节中已作介绍，这里介绍后一种方法。

最大增溶法[82]是在制备 O/W 型微乳状液时，所观察到实验结果的基础上提出的。实验结果发现，在油相中，加入水溶液相使之发生向 O/W 型微乳状液转换时，可以被增溶的水溶液相的含量越大，W/O 型乳状液中形成的平均液滴尺寸就越小。所以，在乳状液类型转换之前，增溶水相到油相量最大的那种表面活性剂(或混合表面活性剂)，将会产生最细小粒子尺寸的 O/W 型乳状液。为了确定增溶水的量，将表面活性剂溶解到油相中，然后在充分搅拌或振荡这一溶液的情况下，滴加水溶液相，直到得到第一个恒定的浊度为止。为了溶解表面活性剂，可以在油相中加入少量的水或有机物质(如油酸)；或加热溶液使表面活性剂溶解。

这一方法的原理是：在油相中，可以增溶到表面活性剂中的水的量越大，界面张力则越低。界面张力越低，在乳化过程中对外输出机械功的界面积也就越大，即产生细小尺寸的粒子。

第五节　泡沫的膜弹性理论

泡沫与乳状液相同，都属于粗分散系。但泡沫是指气体分散在液体中的分散系，气体是内相，与球形液滴的乳状液的内相不同，它是呈多面体结构。泡沫的液膜所占体积百分数很小，又暴露于气体中，所以液膜的物理性质是决定泡沫各种物理性质的主要依据。

泡沫具有近乎稳定的蜂窝状结构的气室，这些气室含有几乎是平行边的平面。气室两边的膜称为泡沫液膜。在三个或多个气泡聚集的地方，液膜被弯曲，并凹向气室一方，这时形成的结构称为Plateau平稳态边界（或Gibbs三角形），如图6-7所示。

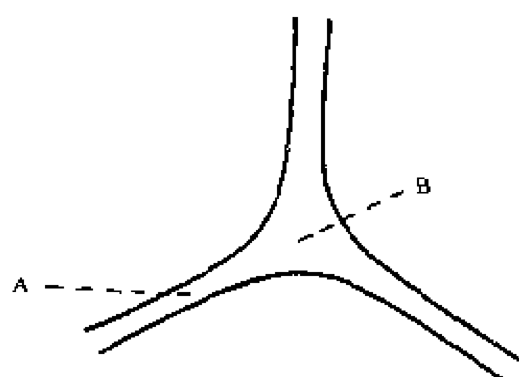


图 6-7　在三角形聚集点上的平稳态边界

Laplace方程式给出了弯曲液面的附加压力 P_a 与溶液的表面或界面张力的关系

$$P_a = \sigma\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right)$$

式中，R_1、R_2 分别为弯曲界面的两个曲率半径。由于在平稳态边界中液膜的曲率是最大的，所以，在横跨界面的区域内，有一处的附加压力比泡沫中其他地方的压力都大。因为在单个气室内气体压力处处相同，所以，在弯曲较大的平稳态边界（B）处，液膜内的液体压力一定低于邻近的弯曲较小的平稳态区域（A）。这就引起液体从液膜流向平稳态边界。在一个泡沫圆柱中由于静压力的结果，液体也要流动，导致在圆柱的较上边区域中液膜最厚。当液膜逐渐变薄时，液体从液膜的两个平行表面之间流出，泡沫被破坏。

当液膜达到临界厚度(5～10nm)时,膜破裂。

为使液体发泡(持久的或瞬间的),围绕气泡的液体薄膜必须具有一种特殊形式的弹性,即在泡沫膜中物质最初发生位移的期间内,通过恢复力迅速对抗并抵消引起薄膜局部变薄或延伸的任何外加应力。这是一个特殊的过程,即在延长或稀释时,必须同时产生抵消延长或变薄的力。而且这些恢复力必须随膜位移量的提高而提高,就像橡皮条的延长一样。只有当表面活性剂溶质存在时,膜才有可能具有弹性,关于这种膜弹性作用机理的理论,与表面活性剂水溶液表面张力的两个观察结果有关:(1)当表面活性剂的浓度低于临界胶束浓度时,随着表面活性剂溶质浓度的降低,弹性的数值提高;(2)对达到表面张力平衡值的时间要求。事实上,在新表而上表面张力的最初值总是大于平衡值。膜弹性作用所依据的第一个效应,即表面张力随表面活性剂溶质浓度的变化而变化,正是众所周知的 Gibbs 效应;该作用所依据的第二个效应为表面张力随时间的变化,即 Marangoin 效应。这两个理论效应相互补充并证明了在不同条件下膜弹性的作用机理。

双重膜弹性理论假设:膜的弹性是随膜的伸展引起局部表面张力提高,即 $d\sigma/dA$ 为正值。当在膜中的某一局部部位变薄或延长时,在这个区域中,膜的面积增大(图 6-8),表面张力和张力梯度的提高促使液体从围绕它的较厚的部位流向薄的部位。因此薄的部位自动地从它的周围汲取液体,并阻止膜进一步变薄。表面物质携带在它下面有助于修复膜的物质一起运动,按照表面输送机理引起局部变厚或变薄。这一理论不同于 Marangoni 理论解释液体流动是基于 s 瞬时值的说法,与 Gibbs 理论解释的它是基于 σ 平衡值的观点相一致。

Marangoni 效应只有在稀溶液中,极限浓度范围内才有意义。对于吸附作用,在不存在搅拌或能垒的情况下,在新表面上吸附的溶质的量由下式给出

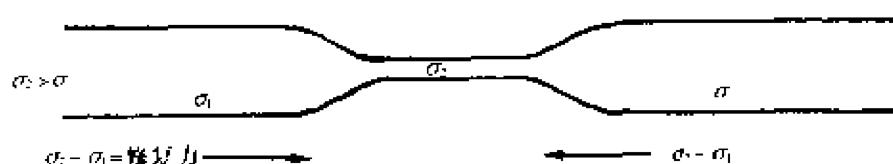


图 6-8　泡沫薄膜拉伸部位的膜输送机理

$$n = 2\left(\frac{D}{\pi}\right)^{1/2} ct^{1/2} \frac{N}{1\ 000} \tag{6-9}$$

式中，n 为单位面积上的摩尔数($\mathrm{mol \cdot cm^{-2}}$)；$D$ 为体相扩散常数($\mathrm{cm^2 \cdot s^{-1}}$)；$c$ 为体相摩尔浓度($\mathrm{mol \cdot dm^{-3}}$)；$t$ 为时间(s)；N 为 Avogadro 常数。

包括泡沫产生在内的时间是在 0.001～0.1 秒范围内；常用的表面活性剂溶质(含有 12～18 个碳原子的碳氢链)的 D/π 值是在 1×10^{-6}这样一个数量级；这类相同物质的表面平衡浓度约为 $2 \times 10^{14}\mathrm{mol \cdot cm^{-2}}$。因此，如果在新表面上补充溶质所需时间不短于产生泡沫所要求的时间，那么当不存在吸附能垒时，溶液的浓度将不超过下面的数值

$$\begin{aligned} c &= \frac{n \times 1\ 000}{2(D/\pi)^{1/2} t^{1/2} N} = \frac{2 \times 10^{17}}{2(1 \times 10^{-3})(1 \times 10^{-1}) \times 6 \times 10^{23}} \\ &= 1.7 \times 10^{-3}\mathrm{mol \cdot dm^{-3}} \end{aligned}$$

(这里所用的 0.01s 是泡沫产生的平均时间)。

另一方面，如果溶液太稀，以至溶液的表面张力接近纯溶剂的表面张力，那么作为洁净表面的表面张力与溶液平衡表面张力差值的修复力，将会太小面导致不能抵御通常的热和机械的冲击。因此，根据这个机理，上述稀溶液所对应的浓度就是在产生瞬间泡沫的任何一个溶液中，最大发泡作用的最佳浓度(在这些溶液中，泡沫稳定效应的重要性远不如泡沫产生效应的大。因此后者的测定几乎与发泡剂无关)。产生瞬时泡沫溶液的泡沫体积-浓度曲线中的最大值已由实验所证实。

Gibbs 的膜弹性理论假设，液膜局部区域的变薄或延长，引起

表面张力的提高，是由于来自液膜内下层溶液的溶质被耗尽造成的。该理论建立在下述假设的基础上：在薄膜中，沿膜表面的长度远远大于垂直于表面的距离，垂直于表面所建立的平衡远比沿表面所建立的平衡来得迅速。液膜可以被看作是由这样一些区域组成，它们在随液膜表面中的某种变化之后，具有恒定的体积和恒定的溶质数。如果延长液膜的区域时，表面积提高并且厚度降低。若膜是薄的，在表面下边溶液中溶质的浓度，不足以保持作为膜扩展时表面活性剂的表面浓度。那么，这一区域的表面张力将提高。这一效应只有在一定溶质浓度范围内才有意义。如果浓度非常低，表面张力随浓度的变化太小，以至随之产生的浓度梯度不足以阻止膜的进一步变薄，最终导致膜的破裂。另一方面，如果溶质的浓度远远超过 CMC 值，那么随着膜面积的增大，表面张力的变化太小，以至于不能阻止膜的破裂，这是由于在超出 CMC 的所有浓度范围内，表面张力随浓度的变化非常小；并且只要膜变得不是很薄，大量残留在溶液中的表面活性剂将阻止表面张力的进一步变化。因此，Gibbs 效应也解释了这一个众所周知的事实，即为什么在瞬时泡沫中，随着溶质浓度的变化，发泡能力将经过一个最大值。

可以定量地计算 Gibbs 效应。Gibbs 确定了一个表面弹性系数 E，它为应力除以每单位面积的延伸率，即

$$E = 2\mathrm{d}\sigma/(\mathrm{d}A/A) \tag{6-10}$$

E 值越大，膜抵抗变薄所引起的冲击能力就越强。

根据前边描述的模型，即将液膜的每个部分都看作是含有固定表面活性剂溶质量的、恒定体积的独立单元，E 的表达式可由下式给出

$$E = \frac{4\Gamma^2 RT}{h_b c + 2c_s(1 - c_s/c_m)} \tag{6-11}$$

式中，h_b 为液膜中整体溶液的厚度；c_S 是溶质的表面浓度（$\mathrm{mol \cdot cm^{-2}}$）；$c_m$ 是当表面饱和时，溶质的表面浓度（$\mathrm{mol \cdot cm^{-2}}$）；$c$ 为溶

液体相的浓度($mol \cdot cm^{-3}$)。

正如所预期的,(6-11)式指出当液膜中溶质的整体浓度降低时,E 值提高。从式(6-11)还可以看出,E 与溶质的表面过剩浓度 Γ 有很大的依赖关系,而当 Γ 为零时,将不存在膜的弹性。

在表面弹性系数 E 有意义的情况下,可以由式(6-11)计算在液膜中,整体溶液的厚度 h_b。当表面活性剂的浓度大于 CMC 的三分之一时,c_S/c_M 趋于 1;因此,分母中的第二项可以忽略不计。所以

$$E = \frac{4\Gamma^2 RT}{h_b c} \tag{6-12}$$

即当液膜的厚度或表面活性剂的整体浓度提高时,表面弹性降低。表面活性剂的过剩浓度 Γ 一般开始是在$(1 \sim 4) \times 10^{-16} mol \cdot cm^{-2}$这一范围内。若在室温下(300K),$R = 8.3 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$,则

$$E = \frac{(1-16) \times 10^{20} \times 8.3 \times 10^7 \times 300}{h_b c} = \frac{(1-16) \times 10^9}{h_b c}$$

若 E 为 10Pa 或更多,则当 $c = 1 \times 10^{-6} mol \cdot cm^{-3}$($1 \times 10^{-3}$M)时,$h_b$ 必须为 $10^{-3} \sim 10^{-4}$cm;当 $c = 1 \times 10^{-5} mol \cdot cm^{-3}$($1 \times 10^{-2}$M)时,$h_b$ 必须为 $10^{-4} \sim 10^{-5}$cm;如此等等。

第六节　影响泡沫稳定性的因素

为了使泡沫稳定,必须存在下面两个过程:延缓液体和气体从泡沫中流失;以及当泡沫受到机械冲击或当液膜达到一定临界厚度时,阻止液膜的破裂。

一、液膜中液体的排放

从液膜内排放过剩液体的程度和速度是确定泡沫稳定性的一个重要因素,这是因为排放引起膜变薄,而且当膜达到临界厚度(5 ~ 10nm)时,膜能够自发地破裂。在重力和表面张力的作用下,膜发生液体的排放。

在非常厚的液膜中，重力排放是主要的影响因素，例如泡沫刚刚形成的时候，当为薄液膜时，表面张力影响下的排放就成为重要的影响因素。泡沫溶液的整体粘度，是确定在厚液膜中重力排放速度的主要因素。当希望泡沫非常稳定的时候，常常加入增稠剂来提高整体粘度。在超过 CMC 的某些浓度下，在液膜中整体溶液里一种粘的液晶相形成时，可以通过延缓排放来提高泡沫的稳定性。当液膜内部液体的排放使得液膜变薄时，通过由液膜的外表面组成的定向的单分子层来保持粘度是非常有效的。由这些单分子层引起的定向的力，通过水分子下层连续的极化作用传送到薄膜中的一个有效深度。水所显示的粘度，当膜的厚度为 100nm 时，为正常水的二倍；当膜的厚度为 20nm 时，则为正常水的五倍。

因为液膜表面曲率存在差别，所以由表面张力差引起的液体排放与液膜各点上压力差的存在有关。如前所述，在三个或更多个气泡的交汇处液膜具有的曲率大于只有两个气体区域的边界处的曲率。液体从 A 点表面流放到平稳边界 B 点所引起的压力差，由表达式 $P_a = \sigma(1/R_A - 1/R_B)$ 给出，其中 R_A 和 R_B 分别为在点 B 和 A 处液膜的曲率半径。R_A 与 R_B 之间的差值越大（即泡沫中气泡的尺寸越大），以及液膜中液体的表面张力越大，则引起液体排放的压力差也越大。

二、通过液膜的气体的扩散

另一个决定泡沫稳定性的因素是气体通过分离气泡的液膜，从一个气泡到另一个气泡的扩散速度。在两个不同半径（R_1 和 R_2）的气泡之间，气体的扩散速度 q 由下式给出

$$q = -JA\Delta P \tag{6-13}$$

式中，J 为扩散路径的透气性；A 为在两个气泡之间发生扩散所经过的有效垂直面积；ΔP 是两个气泡中的气体压力差，$\Delta P = 2\sigma(1/R_1 - 1/R_2)$；$\sigma$ 为溶液的表面张力。

由于式(6-13)中的负号表示压力降低的方向是扩散的方向，而且在小气泡中气体的压力高于大气泡中气体的压力($\Delta P = 2\sigma/R$)，所以在小气泡消失的情况下，大气泡变得更大。这种生长可以完全改变气泡的特性，即从一个最初的多个小球形气室组成的泡沫到含有大的、多面体气室组成的泡沫。气室的这一变化提高了稳态边界的曲率，并提高了使液体排放到边界的力。这种生长还可以迫使在泡沫中的气泡重新排布，随之常常有由于重新排布引起的机械冲击，在一些点上存在膜破裂的可能性。

在扩散方程式(6-13)中的 J 值与两个界面，以及两界面间的液体对气体转移的阻力有关。Princen[83]根据数据指出，通过在液膜的表面膜中的表面活性剂分子之间水溶液的孔隙，发生这种气体的转移。因此，预期在膜中表面活性剂分子的封闭式包裹可以降低气体在两个气泡之间的扩散速度。与这一点相一致的，Caskey[84]由实验发现，气体扩散的界面阻力随表面活性剂疏水基中碳原子数的提高，以及亲水基摩尔质量的降低而提高。加入一定量的月桂醇后发现，十二烷基硫酸钠表面膜的透气性迅速降低，据推测，这可能是由于月桂醇对十二烷基硫酸盐的缩聚引起的。

三、表面粘度

Brown[85,86]在给定的实验条件下，研究了泡沫的稳定性与表面膜粘度之间的定性关系，但这些关系并不十分明确。在具有稳定泡沫的体系中，表面膜的粘度并不特别高，而且粘的单分子层并不产生稳定的泡沫。然而，这一点显然是容易接受的，即表面膜的粘度或者非常低(气体单分子膜)或者非常高(固体单分子膜)，所产生的泡沫都将是不稳定的。另外，根据表面传递机理，太高的表面粘度可能降低在膜中变薄部分的“自愈”能力。

四、带电双重膜的存在及其厚度

可以阻止泡沫膜变薄的因素是在膜两边之间的静电排斥力(主要指离子型表面活性剂)，和由于存在的高浓度平衡离子所产

生的渗透压力。据知，在确定这些因素时，膜的表面粘度并不大，而且这是纯净表面活性剂真实的发泡溶液。已经了解到，在这种体系中并没有特殊的内聚力。在这些情况下，假定当膜变得非常薄（$<0.2\mu m$ 或 200nm）时，得到的泡沫的稳定性主要是由于离子的双重膜之间的静电排斥力引起的。这种离子双重膜与液膜两边吸附的离子型表面活性剂有关。由于将电解质加到泡沫溶液中引起与表面膜相关的带电双重膜的压缩，因此，电解质的加入可以降低吸附的表面活性剂离子之间的排斥作用。Davies[87]指出，液膜的厚度随在液膜中电解质含量的提高而降低；在加入电解质的情况下，许多泡沫的稳定性降低。

总之，在水溶液中的表面活性剂促进发泡的因素是：(1)低的平衡表面张力；(2)达到平衡表面张力所需的适中的速度；(3)大的表面活性剂浓度；(4)高的整体粘度；(5)适中的表面粘度；(6)在泡沫液膜的两个边之间的静电排斥作用。其中，前三个因素增强膜的弹性，后三个因素增强膜的稳固性。

第七节　消泡和消泡剂

能防止泡沫的形成及能破坏已形成泡沫的物质，都称为消泡剂。常用的消泡剂，如聚酰胺和硬脂酸酰胺都有很好的消泡效果；另外，聚硅氧烷、高级醇（如辛醇、庚醇、壬醇等）、脂肪酸、醚等也是良好的消泡剂。在不同的场合下，可使用不同的消泡剂。例如皂类的泡沫可以加入少量的醚、醇溶液来破坏；粗糖中蛋白或树胶物的泡沫是极其稳定的，可以加入少量的乙醚使之完全破坏。

有各种消泡机理。例如磷酸三丁脂的消泡作用是降低表面粘度，因而增加了液体渗出速度；甲基异丁基甲醇可以置换出原来的泡沫稳定剂而吸附在界面上，使泡沫失去稳定剂，丧失稳定性。在许多情况下，消泡剂的分子吸附在界面膜上，使表面张力局部降低，导致膜上面的力不平衡而被破坏。例如，锅炉中使用消泡剂六

次甲基苯二胺的消泡机理就是这样。一些消泡剂的加入会减少或消除泡沫的"修复"能力。例如油酸钠溶液泡沫,其表面要恢复到平衡的表面张力时所消耗的时间为30ms,如果加入磷酸三丁脂,则这一时间会减小到10ms,因而它失去了弹性效应。加入高级醇到蛋白质泡沫中会使蛋白质液膜发生絮凝破坏而引起消泡作用。加入电解质会压缩双电层而减小粒子之间的排斥力,或减小表面膜与液体内部氢键力,促进渗出作用,降低其稳定性。

第七章　超临界溶剂中的胶体与界面现象

本章介绍超临界流体(Supercritical Fluid)主要的相态特征,以及由此产生的各种特殊性能。利用这些性能,可以将超临界流体作为乳状液中的连续相,形成的微乳状液或反向胶束具有在普通介质中所不具备的特殊性质;在超临界流体中沉积的金属界面膜,可以为光学、电子学以及材料科学等领域提供性能更加优越的功能材料;超临界流体作为化学反应中的溶剂,可以在一定范围内控制并调整反应的平衡常数和速度常数,变换若干平行反应网络的选择性,如此等等,在许多领域产生一系列意想不到的极佳效果。所有这些都与超临界流体特殊的物理化学性质,以及它作为单一的一相与液相或固相之间的作用分不开的。这里首先对超临界流体的溶解力模型作简要的介绍,给读者展现出一个较新的研究领域。

第一节　超临界流体的物性特征

一、超临界状态的一般性质

在较宽的温度和压力范围内观察实际气体的 PVT 性质发现,除了实际气体的液化之外,还有一个与这一过程密切相关的状态——临界状态。由分子间相互作用的势能曲线(图 7-1)可以看出,随着分子间距离的变小(如等温压缩过程),分子间力将从吸引转为排斥,势能存在一个最小值。因为气体的液化是靠分子相互间的引力势能克服分子本身的热运动来实现的。由于上述势能存在一个最小值,必将导致气体液化存在一个最高温度,即一种纯气体

的温度超过某一定值后，加压再无法克服分子的热运动而使气体液化。这一定值所对应的物质的状态即为临界状态。由图 7-2 可以看出，纯物质的临界点有三个特征：(1)在临界点处，液体与气相的温度、压力完全一样；(2)在气-液共存的温度中，临界点温度最高；(3)在气-液共存的压力中，临界点的压力也最高。与此同时，物质处于临界状态下，其气相与液相必然具有相同的密度。

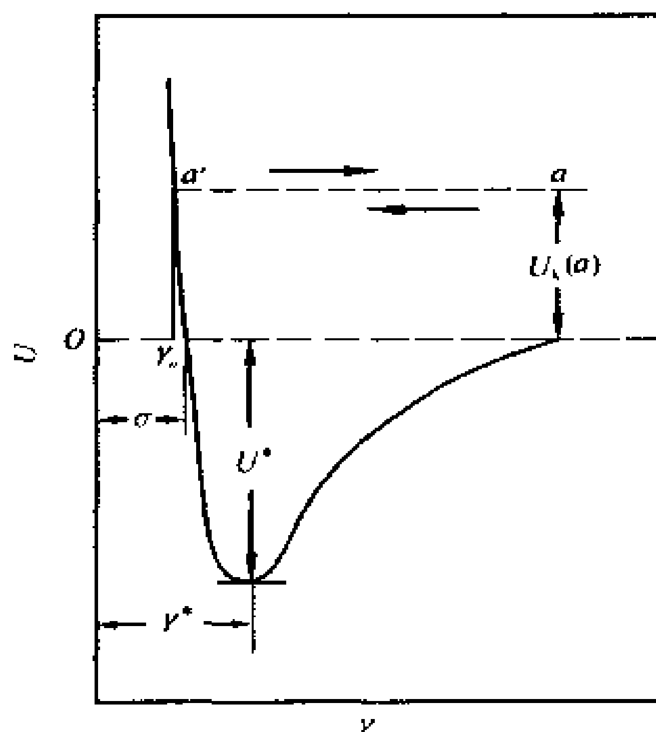


图 7-1 Lennard-Jones 的分子间距 r 与势能的关系曲线

σ —势能为零时的分子间距；a'—动能为零时的分子间距；

U^* —分子间距为 r^* 时的势能；$U_k(a)$—起始势能

对于二元溶液的临界点，不同于上述纯组分。图 7-3 给出在不同组成时某二元溶液的 p — T 图。在若干对实线与虚线构成的环中，实线代表某一组成时的饱和液体(泡点线)，虚线为该组成的饱和蒸气(露点线)，环的中间区域为该组成的二相共存区域。曲线 1,2 分别为纯组分 1 和 2 的泡点线。经过各个环形区域的临界点，所构成的虚线部分称为该体系临界点的轨迹。图 7-4 给出了一根 p — T 环形曲线临界区域的扩大图形，从图中可以看出二元溶液

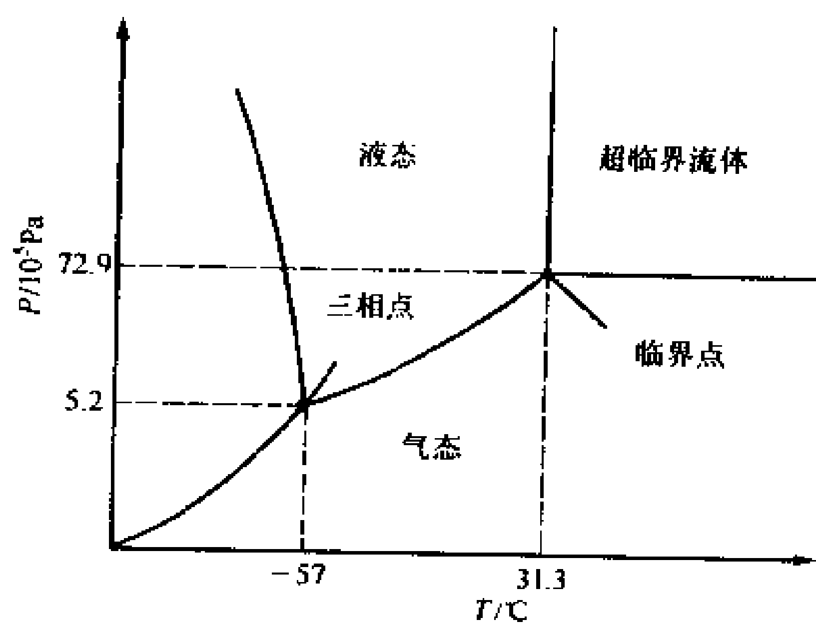


图 7-2 CO_2 的 $p-T$ 图[88]

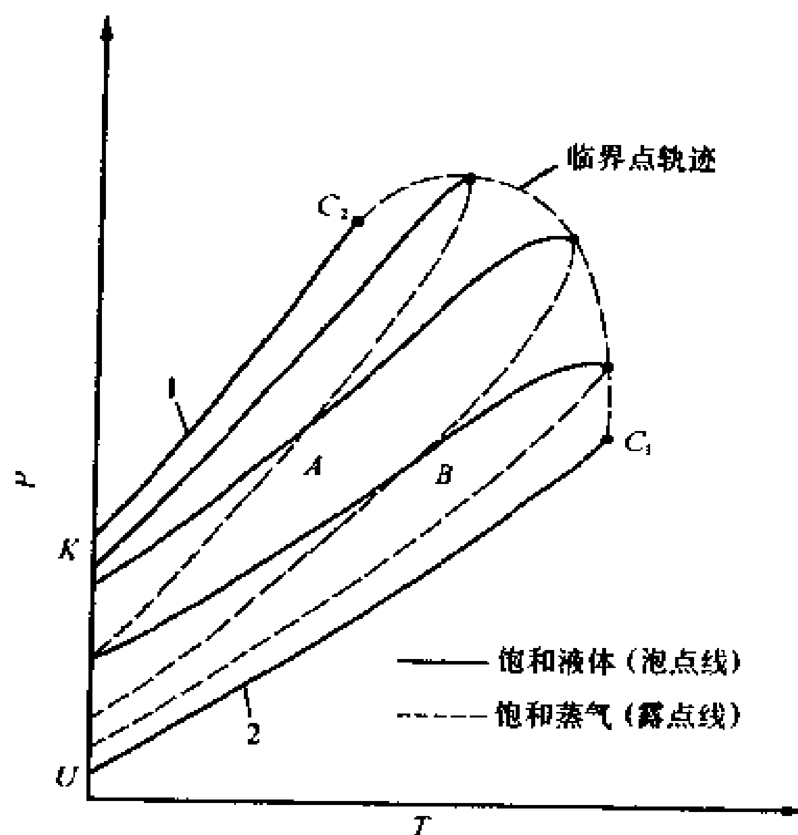


图 7-3 几种定组成混合物的 $p-T$ 图[89]

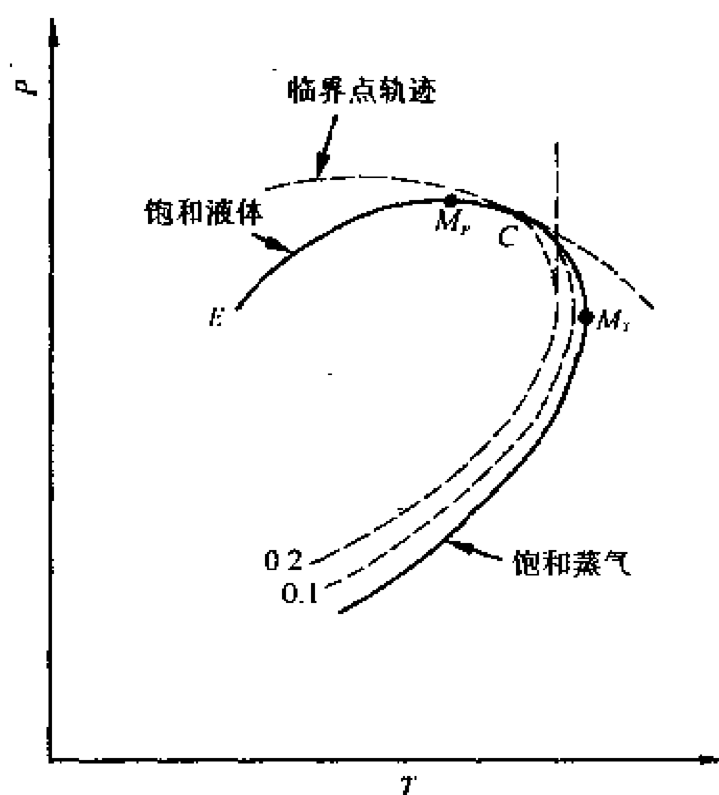


图 7-4 临界区相部分的 $p-T$ 图[89]

的临界点与纯溶剂的不同,它的三个特征不是在一点上存在,而是在三个不同点上反映出来。饱和液体线与饱和蒸气线相接于临界点 C,在这一点上液体与气体的温度、压力和组成完全一样,临界点轨迹也通过这一点。点 M_T 的温度是这种组成的蒸气能冷凝成液体的最高温度,即该组成体系中两相共存的最高温度;M_P 点则是这一组成的体系中,气液共存的最高压力。因为 EC 线即为该组成的泡点线,所以二元溶液的蒸气压与纯物质的不同,不是温度越高蒸气压越大,而是达到一个最大值后,随着温度的升高至临界点附近蒸气压反而下降。

当超过临界点时,物质以超临界流体的状态存在。即在超临界状态下,随温度或压力的升降,流体的密度会发生变化。但此时的物质既不是气体也不是液体,而始终保持为流体状态。表 7-1 给出了超临流体与气体、液体物理性质的比较。从中可以看出超

临界流体的密度、扩散系数、粘度等恰好位于气体和液体之间。

表 7-1 超临界流体与气体、液体物理性质的比较

状态	密度 $\rho/g \cdot ml^{-1}$	扩散系数 $D/cm^2 \cdot s^{-1}$	粘度 $\eta/g \cdot cm^{-1} \cdot s^{-1}$
气体	约 10^{-3}	$1 \sim 10^{-2}$	10^{-4}
超临界流体	0.2～0.9	$10^{-3} \sim 10^{-4}$	$10^{-4} \sim 10^{-3}$
液体	0.8～1.0	$< 10^{-5}$	10^{-2}

二、超临界状态的特殊性质

物质在超临界状态下具有的特殊性质是它们超乎寻常的溶解能力。它们的溶解能力与扩散系数、粘度一样，又都是密度的函数。所以只要改变流体的密度，就可以改变流体的性质，其中包括溶解能力。Brewster[90]发现的氯氮苯酚和青霉素 G 在超临界 CO_2 中的浓度随压力的变化曲线就是一个典型的例子(见图 7-5)。从

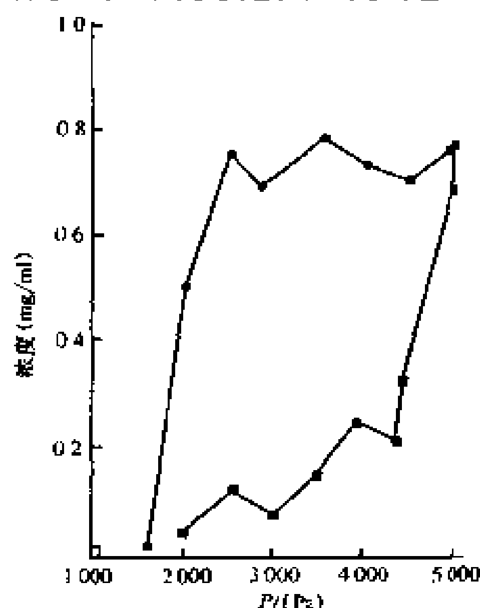


图 7-5 给定物质在超临界 CO_2 中的溶解力随压力的变化

○:氯氮苯酚;■:青霉素 G

图中可以看到，在等温的条件下，当两种溶质压力分别增加到某一数值时，它们在超临界 CO_2 中的溶解能力急剧增加的情形。物质在超临界状态下的这种非常强的溶解能力是普遍存在的，然而目前，对这一性质还很难下一个确切的定义。

Guddings[91]认为，超临界流体的溶剂力（即溶解力）主要是由“状态效应”（密度、分子间距离等）和“化学效应”（极性、酸碱性以及氢键力等）两部分组成。而且超临界流体的溶剂力可以用一个叫做溶度参数的物理量 $\delta[J \cdot cm^{-3}]$来表示

$$\delta = a^{1/2} / V \tag{7-1}$$

式中，a 为分子间力；V 为摩尔体积。

若将包括临界参数在内的普遍化 van der Waals 方程代入式 7-1，则有

$$\delta = 1.25 P_c{}^{1/2} \frac{\rho_r}{\rho_r(L)} \tag{7-2}$$

式中，$1.25P_c{}^{1/2}$为化学效应部分；$\rho_r/\rho_r(L)$则是状态效应部分。其中 $\rho_r(L)$近似等于 2.66；P_c 和 ρ_r 分别为临界压力和对比密度。研究发现，在超临界状态下的溶度参数为 $44.8J \cdot cm^{-3}$，这一数值与异丙醇（溶度参数为 $45.2J \cdot cm^{-3}$）、吡啶（溶度参数为 $44.8J \cdot cm^{-3}$）相当，即相当子一个极性较强的溶剂溶解非极性和中极性样品。

第二节 超临界溶解力理论简介

随着超临界流体在许多研究领域和工业过程中应用的增加，人们对超临界溶解力的认识也在不断地深入。

实验发现，一些溶剂在低于其临界点时，对溶质的溶解能力很低。当接近溶剂的临界点时，若加入溶质，则混合临界线（即临界点轨迹）提高（见图 7-3），溶液的临界线终止于饱和溶液的临界点上。可以看出，在混合临界线附近的这种低溶解能力与溶剂的临界点有直接的关系。Levelt Sengers[92]和 Rozen[93]研究发现，当压力提高并超过临界压力时，溶剂的溶解能力出乎意料地上升。这时

溶解能力随压力的提高值可由$(\partial x/\partial p)_{T\Gamma}$来表示，其中 x 为溶质的摩尔分数；Γ 为在添加的液相或固相中存在的过剩溶质的量。溶剂溶解能力的提高值可由下列表达式给出

$$\left(\frac{\partial x}{\partial P}\right)_{T\Gamma}=\frac{V_S-V_2}{(1-x)(\partial^2 G/\partial x^2)_{TP}} \tag{7-3}$$

式中，V_s 为加入溶质的摩尔体积，此处假设为纯溶质；V_2 为溶液中溶质的偏摩尔体积；$(\partial^2 G/\partial x^2)_{TP}$为 Gibbs 函数的二阶导数，在临界线上其值为零。

经典的超临界溶解力模型是在 van der Waals 混合热力学函数的基础上，总结并系统化的。经过科学家们不断地充实和改进，又提出各种非经典的超临界溶解力模型，这些模型包括 Ising 晶格模型、简单晶格气体晶胞模型以及被施杂质晶格气体模型，它们分别在图 7-6(a)、(b)、(c)、(d)中给出。晶格模型(图 7-6b)与 Ising 模

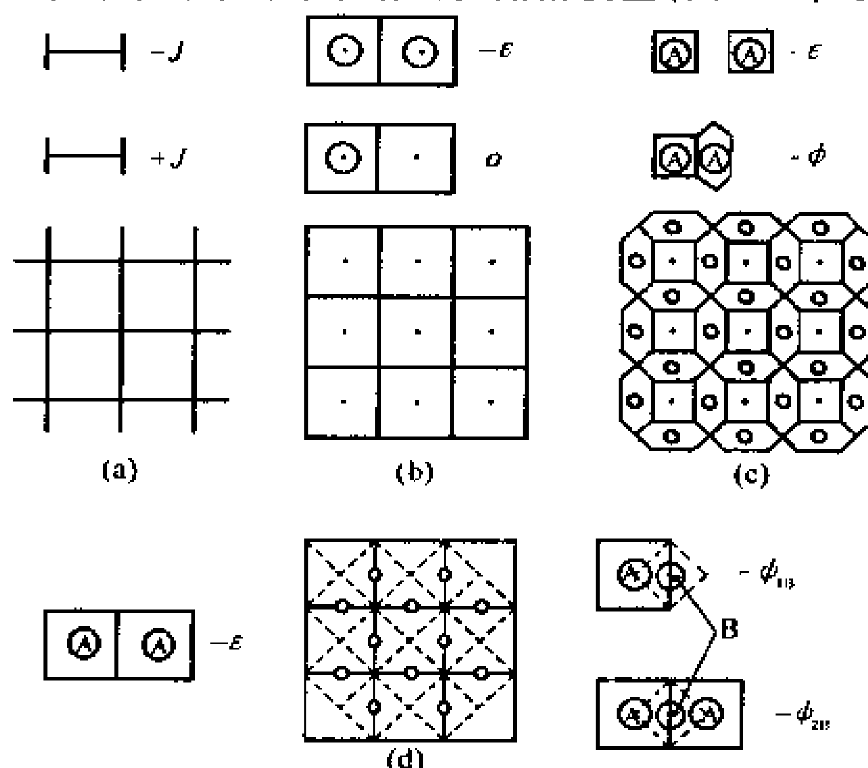


图 7-6　不同超临界气体模型

(a)Ising 晶格点阵模型；(b)简单晶格气体晶胞模型；(c)(d)被施杂质晶格气体模型[94]

型(图 7-6a)非常相似。在一个晶格气体中,空间被分成像图 7-6(b)所给出的正方形平面晶格中的晶胞。晶胞的大小与分子间距离近似相等。分子可以自由通过体系的全部空间;被施杂质晶格气体(图 7-6c、d)中分子允许占据两个可别类型晶胞,被施杂质晶格气体模型可以描述许多简单晶格气体模型所不能够描述的体系,例如加入的溶质可以是液相,也可以是固相。Levelt Sengers[94]应用超临界溶解力的被施杂质晶格气体模型,利用统计力学的方法,计算并绘制了几种溶质在相应超临界溶剂中的溶解力曲线。图 7-7、图 7-8、和图 7-9 分别为萘溶于乙烯、六氯代乙烷溶于乙烯和萘溶于 CO 的 $p-x$ 等温线。从图中可以看出,利用超临界溶

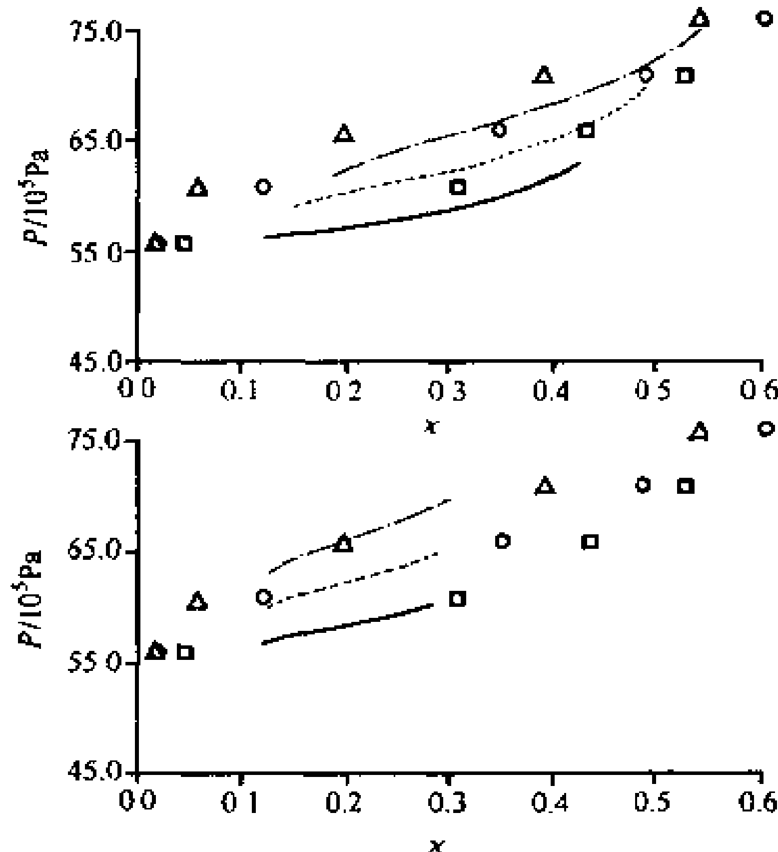


图 7-7　萘溶于超临界乙烯的 $p-x$ 等温线[94]
□,○,△,分别为 16.5、20、和 23.5℃时的实验点;(—·—),(···)和(–)分别为上述温度下超临界溶解力理论计算结果

解力模型的计算结果与实验数据的吻合情况还是比较令人满意的。

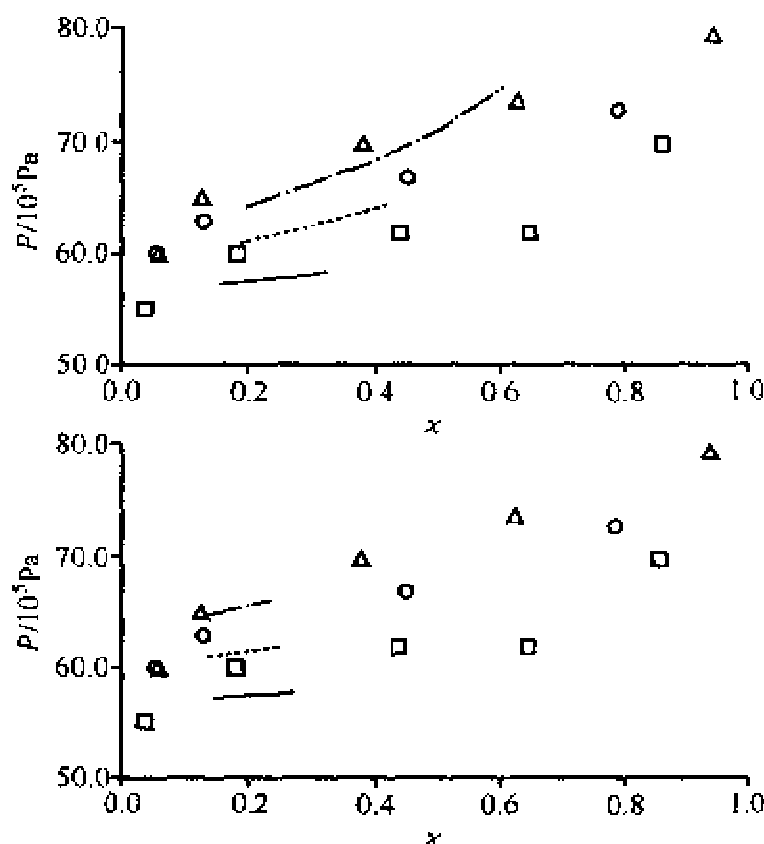


图 7-8　六氟代乙烷溶于超临界乙烯的 $p-x$ 等温线[94]　(符号与图 7-7 相同)

第三节　超临界流体中的反向胶束

一、超临界流体中反向胶束的特点

一些表面活性剂在给定溶剂中可以形成反向胶束(反向胶束的定义见第六章第三节)。如 2-乙基六硝基二苯胺琥珀磺酸钠(AOT)就是以球形的、纳米级尺寸聚集在各种非极性溶剂中的。这种反向胶束是一种半透明的动力学和热力学稳定体系。它可以溶解一个较宽范围的亲水化合物。反向胶束中表面活性剂分子的

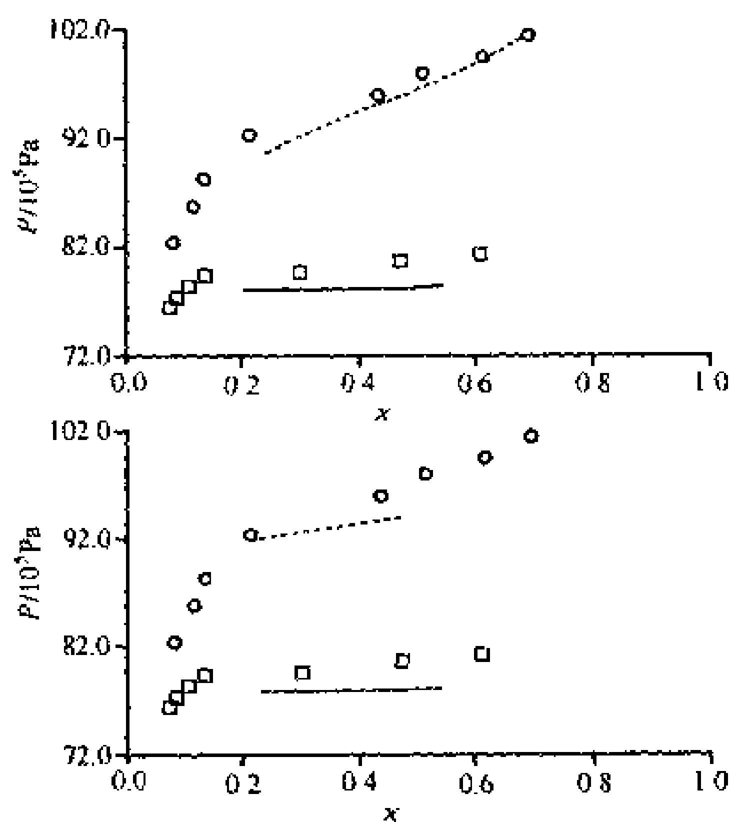


图 7-9　萘溶于超临界 CO_2 的 $p-x$ 等温线[94]

□和○分别为 35 和 45℃下的实验点线；(－)和(…)分别为上述温度下超临界溶解力理论计算结果

碳氢尾部定向地朝向聚集体的外部，而将其极性基团浸在聚集体的极性核心中。已经发现，反向胶束在许多领域中的重要作用，例如，它可以作为气相色谱中的流动相；在水溶液中蛋白质的分离；以及作为某些反应的反应介质等。

反向胶束相的性质在某种程度上依赖于非极性连续相的性质。如前所述，当连续相的温度超过其临界温度(即在超临界状态)时，它的性质与低于临界温度时流动相的性质有很大的差别。通过调节体系的温度和压力，可以使得超临界液体的密度和粘度在气相与液相之间变化。Smith 等[95]已经从微观细胞的研究到宏

观物质性质的测定证实了超临界流体中反向胶束的存在。

Smith[96]首次通过动态光散射方法观察到了在超临界的乙烷和氙等溶剂中 AOT 表面活性剂反向胶束的存在。选择乙烷作为超临界溶剂，是由于它具有低的临界温度（T_c = 32.4℃）和临界压力（P = 4.88MPa）。这样可以在适中的温度和压力范围内，研究超临界流体中反向胶束的性质。研究发现[97]，在超临界流体中的反向胶束与在普通溶剂中反向胶束的性质也有很大的差别，这些差别可以概括为以下几个方面。

（一）溶剂的密度与粘度

从纯乙烷的密度与体系温度和压力之间的关系（图 7-10）可以看出纯溶剂在低于临界点和超过临界点以后，性质上的差别。当温度从 27℃提高到 37℃时，超临界乙烷的压力从 10MPa 提高到 40MPa，并使其密度从 0.35g·cm^{-1}增加到 0.44g·cm^{-1}，在同样的压力范围内，乙烷的粘度可以从 0.046mp$_a$·S 提高到 0.071mp$_a$·S。

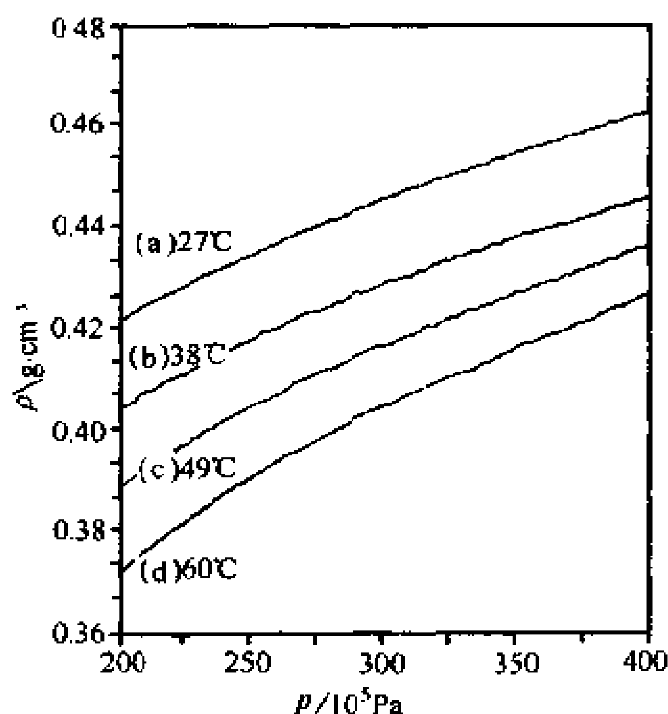


图 7-10　纯乙烷的密度与体系温度和压力的关系

(二) 反向胶束的扩散速度

在 25℃和 37℃(分别为液体和超临界的乙烷)条件下,混合的AOT/乙烷中反向胶束的扩散系数列于表 7-2 中。从表中的数据可以看出,在液体和超临界乙烷中,AOT 反向胶束的扩散系数随压力的变化趋势有所不同。同样的压力范围内,在超临界条件下的扩散系数增大的幅度大于在溶液条件下扩散系数增大的幅度。

表 7-2 在液体和超临界乙烷中 AOT 反向胶束的扩散系数[97]

	压力/($P/10^5Pa$)	扩散系数($D/10^5cm^2·S^{-1}$)
25℃	224	1.42 ± 0.02
	255	1.41 ± 0.03
	287	1.43 ± 0.02
	314	1.37 ± 0.02
	344	1.37 ± 0.02
37℃	227	1.38 ± 0.01
	254	1.46 ± 0.02
	285	1.49 ± 0.02
	314	1.52 ± 0.02
	344	1.55 ± 0.04

(三)反向胶束的水化半径

利用实验测得的扩散系数 D,并将其代入 Stokes-Einstein 对于球形粒子的关系式

$$d_H = kT/3\pi\eta D \tag{7-4}$$

式中,d_H 为胶束的水化半径;k 为 Boltzmann 常数;T 为绝对温度;η 为溶剂的粘度。将计算结果绘于图 7-11。从图中可以看出,在所有的实验压力下,在超临界乙烷中胶束的水化半径都大于在液

体乙烷中的。当提高乙烷的压力时，两种连续相的 d_H 都降低，但在超临界乙烷中水化半径减小的速度比在液体乙烷中快得多。

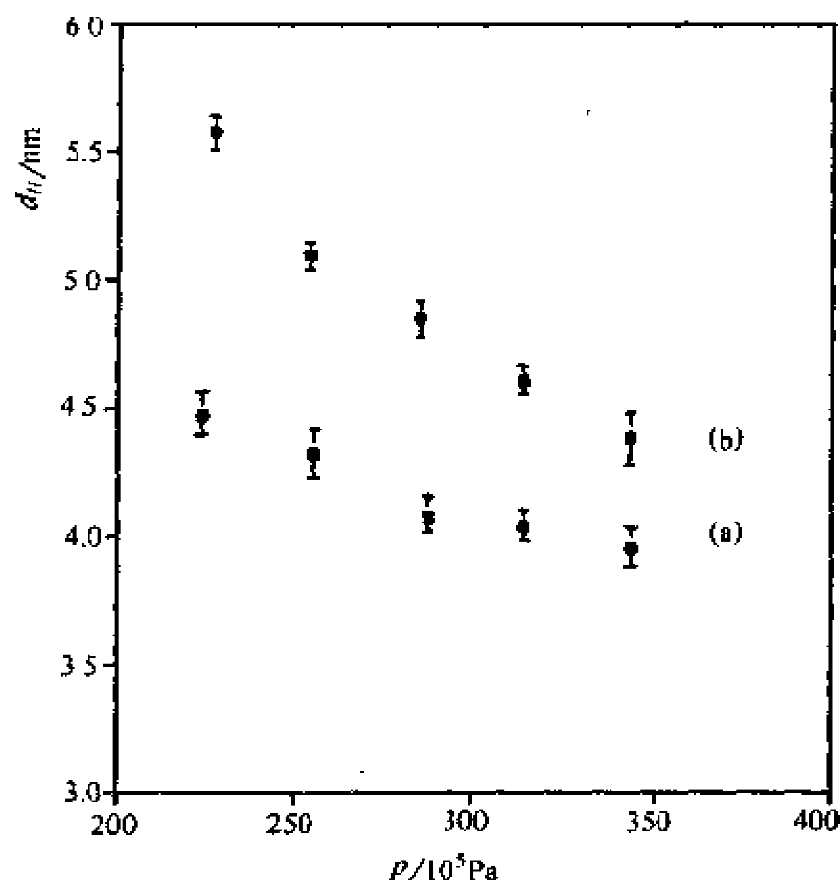


图 7-11 AOT 反向胶束的水化半径与温度的关系

(a)25℃时的液体乙烷；(b)37℃时的超临界乙烷

(四)反向胶束的水化半径与温度关系

在等压的临界温度前后，胶束大小的变化非常明显(见图 7-12)。当提高乙烷溶液的温度时，必然引起溶液密度的减小。从图(7-12)中明显地看出，当温度提高(即溶剂的密度减小)时，胶束的尺寸增大。而且在 25℃和 37℃之间，包括纯溶剂的临界温度(T_c=32.4℃)，反向胶束的尺寸有一很大的变化，已知这一温度范围是溶液的密度与温度关系最大的区域。

AOT 在其他溶剂(如氙)中的超临界性质也有上述类似的情况。当溶剂密度减小时，超临界流体中胶束的水化半径明显增大，

这可能是由于胶束的聚集数减小所造成的。

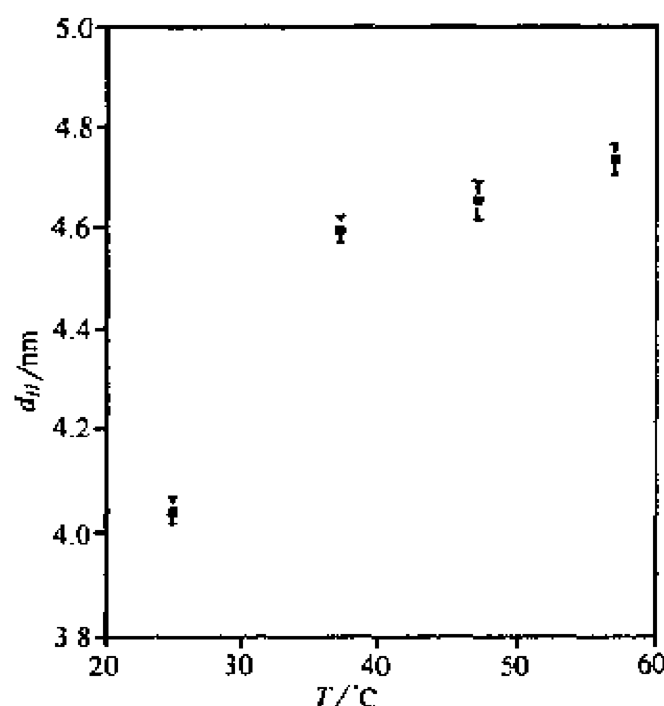


图 7-12 31.4MPa 时，在乙烷中的 AOT 反向胶束的水化半径与温度关系

二、测定超临界流体中反向胶束的实验方法

测定超临界流体中反向胶束的实验装置是一个高压光散射池，其直角剖面图在图7-13 中给出。圆柱形光散射池的窗口是一个内径为 1.9cm，外径为 3.2cm 的高精密度的蓝宝石管。为了对池进行必要的调整，蓝宝石管的内、外表面都是圆形的，并且同心在 0.0005cm 之内。管子的轴被定位在量角器旋转轴的 0.002cm 之内。光散射池置于一个直径为8.25cm、充满甲苯的恒温石英槽中。散射池只限于对低电导率和低粘度流体的研究。总的池体积为 1.5cm^3。选用 58nm 分散在水中的球形聚苯乙烯检测仪器，发现测定粒子的大小与公认数值的误差不超过 5%。散射池与一个提供高压胶束溶液的喷射泵直接相连。由激光器提供波长为 488nm 的单色光。所有的测量都是在固定散射角度 54°的条件下进行。散射矢量 q 的大小由下式给出

$$q = \frac{4\pi \sin(\theta/2)}{\lambda/n} \quad (7\text{-}5)$$

式中，θ 为散射角；λ 为在真空中入射光的波长；n 为散射介质的折射指数。q 与扩散系数 D 有如下关系

$$D = \Gamma_1/q_2 \quad (7\text{-}6)$$

式中，Γ_1 是与测定物系有关的特性常数。粒子的水化半径 d 是通过式(7-4)，并将实验测得的 D 代入后求得。在测定胶束扩散系的大小时，假设流体的粘度和折射指数等于在相同温度和压力下纯流体的粘度和折射指数。

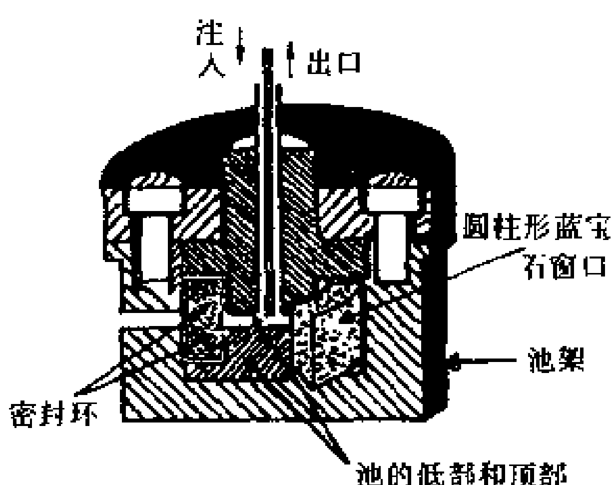


图 7-13　用于反向胶束研究的高压散射容器直角剖面图[97]

第四节　在超临界流体中界面膜的沉积

薄的金属氧化物膜有各种各样的应用，其中包括光学、电子学以及材料科学的各个领域。仅以 TiO_2 膜为例就足以说明这一点。由于 TiO_2 膜具有的特殊物理性质，它的应用领域包括：减反射涂层、高温光学滤波器、光学滤波器上的防护膜、记忆传感电容器中的绝缘材料、光电化学反应中的半导体电极物质、太阳能电池中的电极以及氧的微测仪中的活性成分等。

一、金属界面膜的沉积方法

已有很多金属膜的沉积方法。例如，以控制金属烃类氧化物的水解与聚合为基础的粉末胶溶过程，并用该溶胶来制备沉积膜：先将基底物质通过浸泡、旋转或喷涂技术，形成较大面积的溶胶涂层，再经过热处理使覆盖的溶液转为致密的氧化膜，为了得到固体结晶，往往需要加热到较高的温度。在这一步经常产生膜的裂缝

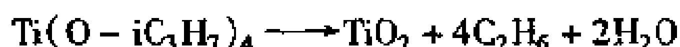
等一列不希望发生的情况;为了克服这一缺点,可以采用物理的蒸气沉积技术,如用相应的电子束蒸气的喷射或离子辅助沉积。但是该方法还是受到诸如高额的费用,以及所得膜形状,大小和厚度的限制;目前使用最多的是化学蒸气沉积(CVD)法。它克服了上述缺点。其基本步骤是,预先制备金属有机化合物,如烃类氧化物,然后再使其在基底物质表面上发生热分解,并形成膜。为了提高成膜的速度,可以使分子在流动的惰性气体中达到基底表面,再经过溶液的超声喷雾产生悬浮粒子。

超临界流体用于膜沉积过程是近十几年的事[98~103]。如Petersen[104]和Brand[105]分别在超临界的水中溶解金属氧化物(如Si和Al)后,可以得到无机膜。由于沉积的时间非常短,所形成的固体往往是不定形的(或非晶体的)。Hansen[106]和Sievers[107]分别研究了金属有机物在超临界流体中形成的金属氧化物膜。实验表明,在超临界流体中沉积金属氧化物膜的方法,在许多方面优于上述其他方法。

二、超临界流体中形成沉积膜的特点

与其他金属氧化物的沉积方法比较,在超临界流体中形成沉积膜的特点可以概括为:高溶质浓度下快的沉积速度;低的沉积温度和得到薄而均匀的沉积膜。下面以在超临界流体中形成TiO_2沉积膜为例说明这些特点。

钛酸四丙脂(TTIP)分解反应的机理比较复杂,由动力学研究所得到的其表观反应级数已报道的就有几种,一般在0~2之间。但是它的总包反应可以写为



$$Ti(O-iC_3H_7)_4 \longrightarrow TiO_2 + 4C_2H_6 + 2H_2O$$

CVD法制备TiO_2膜的过程可分为以下几个连续的阶段:(1)在气相中,通过分子的碰撞激发TTIP的活性;(2)激活的物质吸附在基底表面上;(3)吸附分子的分解。但当温度低于300℃时,在表面上不能通过成核作用得到均匀的粒子,而且在膜的生长过程中,受

到初级分子的质量传递以及反应动力学两个因素的制约，使得沉积速度比较低，一般在 0.01 至几 $\mu m \cdot h^{-1}$之间。即使通过引入惰性气体或反应物超声喷雾提高温度，膜的生长速度最高也只能达到 $10 \sim 15\ mm \cdot h^{-1}$。然而，Bocquet[108]利用超临界的 CO_2 -异丙醇混合物对溶质强烈的溶解力，使得 TTIP 在这种超临界流体中，基板表而溶质的浓度可达 $2 \times 10^{-2} mol \cdot cm^{-2}$，该值比在 CVD 法中的约大1 000 ~ 5 000 倍。另外，当形成雾滴的直径在 30mm 左右时，流体为均匀的单一相。此后，膜形成的速度非常快，在温度低于 300℃，时间不足 10min 的条件下，得到了由大小为 200 ~ 400nm 的粒子所构成的厚度为 1 ~ 5μm 的均匀锐钛矿结构的薄膜。而当温度低于 300℃时，在 CVD 过程中形成的 TiO_2 膜则是非结晶的。据分析，在相同温度下，两种不同方法得到不同类型膜的结构，压力的影响显然起着重要的支配作用。

第五节　化学平衡中的超临界溶剂效应

Johnston[109]在顺丁烯二酸酐和异戊二烯的 Dielsalder 双烯合成反应中，观察到明显的超临界溶剂效应。Kim[110]通过超临界流体的压力效应、调节反应的速度常数，从而可以改变若干平行反应网络的选择性。超临界的水更是一个有趣的溶剂，它可以像溶解气体和盐一样，溶解许多有机化合物，并可以和氧一起，氧化一些危险的废弃物；超临界的二氧化碳被用来控制水溶液中的酸碱平衡，并可以在发酵的肉汤中以游离酸的形式将醋酸萃取出来；它可以在以醋酸为辅助溶剂的情况下，来控制某种药物萃取液的酸-碱平衡常数。从上面的例子可以看出，有必要深入了解在超临界流体中平衡反应的基本情况，并在分子水平上对超临界流体的溶解力特性给予理论说明。

为了能够恰当地说明可逆反应中的超临界溶剂效应，这里选择了 2 - 羟基氮苯与 2 - 氮苯酮的异构平衡反应，见图 7-14，从图

中可以看出，该反应的平衡位置随压力的变化应归因于体系的非理想性，即在流体中分子之间的相互作用。由于反应物与产物的大小近乎相同(见表 7-3)，所以在平衡位置上的压力效应完全是由于异构体之间极性的差异造成的。该异构平衡在超临界流体中无负反应发生，并且可以迅速达到平衡。Douglas[111]选择超临界的 1,1-2 氟代乙烷作为溶剂，并利用紫外吸收光谱跟踪反应，对于平衡反应中超临界溶剂的压力效应作出了较深入的研究。

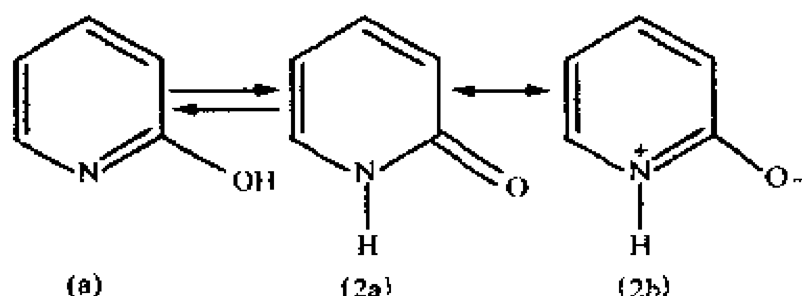


图 7-14 2-羟基氮苯(a)与 2-氮苯酮(2a,2b)的异构形式

一、压力效应

在超临界溶剂(1,1-2 氟代乙烷，$T_C = 386.7k$，$P_C = 4.5MPa$)中，对于 2-羟基氮苯/2-氮苯酮的异构化反应，存在非常明显的压力效应。对于平衡常数的压力效应与反应物和产物的偏摩尔体积的差别(即反应的偏摩尔体积变化 ΔV_{rxn})之间的关系，Hamman[112]描述如下

$$RT(\partial \ln K_c / \partial P)_T = -\Delta V_{rxn} + vk_T = -(\bar{V}_3 - \bar{V}_2) + vk_T \tag{7-7}$$

式中 $\bar{V}_2$ 和 $\bar{V}_3$ 分别为反应物和产物的偏摩尔体积，k_T 为等温压缩系数；v 定义为化学计量系数的总数(对于上述反应 $v=0$)。

图 7-15 中给出在 1,1-二氟代丙烷($T_c = 386.7K$，$P_c = 4.5MPa$)溶剂中压力与平衡常数 K_c 的关系曲线。从图中可以看出，压力在 2.1～20.7MPa 范围内，K_c 增加 7 倍。所以在溶剂的临界区域附近的 K_c 对压力作图中，体系表现出高度的可压缩性。

借助于下列热力学关系式，可以求得偏摩尔体积及其变化

值，在最大压缩系数附近点上，偏摩尔体积的变化值非常明显。

$$\bar{V}_i = Vk_T n(\partial P/\partial n_i)_{TVn_{j\neq i}} \tag{7-8}$$

式中，V 为溶剂的摩尔体积；n_i 为组分 i 的摩尔数；n 为混合物总的摩尔数。

在等温条件下 $\ln K_c$ 随压力的变化率与 $\ln K_c$ 随密度的变化率有如下热力学关系式

$$\left(\frac{\partial \ln K_c}{\partial \rho}\right)_T = \frac{1}{\rho K_T}\left(\frac{\partial \ln K_c}{\partial P}\right)_T \tag{7-9}$$

式中，$\rho = n/V$ 为混合密度。结合式(7-7)、(7-8)和(7-9)得

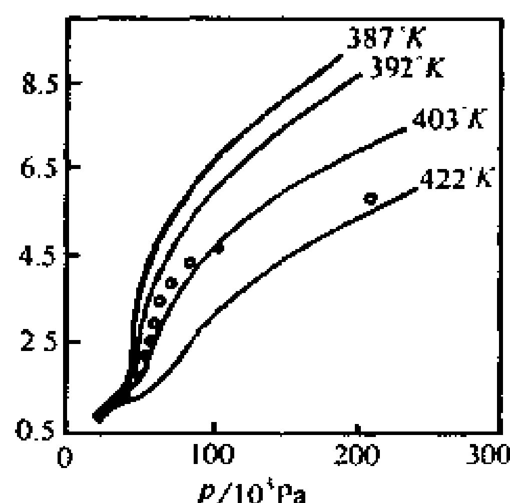


图 7-15　在超临界 1,1—2 氟代乙烷中异构化作用的平衡常数 K_C 随压力变化的等温线

o:403K 时的实验值；-：由式(7-13)及有关数据计算的数值曲线

$$RT\left(\frac{\partial \ln K_c}{\partial \rho}\right)_T = -\rho^{-2} n\left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_3}\right)_{TVn_1 n_2} - \left(\frac{\partial P}{\partial n_2}\right)_{TVn_1 n_2}\right] \tag{7-10}$$

其中，组分 i 为溶剂。

根据 van der Waals 的流体理论，压力可分为斥力和引力两部分的贡献，即对于反应偏摩尔体积的变化可以写为

$$\Delta V_{rxn} = Vk_T n[(\partial P/\partial n_3)^{rep} - (\partial P/\partial n_2)^{rep} + (\partial P/\partial n_3)^{att} - (\partial P/\partial n_2)^{att}]_{TVn_j} \tag{7-11}$$

式中，n_j 指每项微分中另外两个化合物；上角标 *rep* 和 *att* 分别代表斥力项和引力项。由表 7-4 可以看出，异构体的大小基本相同，所以两个斥力项之间的差值可以被忽略。结果列于表 7-4。

ΔV_{rxn}将由与溶质-溶剂引力有关的项来支配。由于 2－氯苯酮具有较高的偶极矩，并与溶剂有较强烈的相互作用，所以 $(\partial P/\partial n_3)^{att}$比$(\partial P/\partial n_2)^{att}$更负。

表 7-4 溶剂和异构体分子的几何形状[121]

分子	表面积(A^2/mol)	体积(A^3/mol)	平均直径 (A/mol)
1,1-二氟代乙烷	79.5	47.6	2.25
2-羟基氮苯	110	86.5	2.95
2-氮苯酮	114	85.9	3.00

Prausnitz[113]根据 van der Waals 状态方程提出引力的贡献可由下式计算

$$n\left(\frac{\partial P}{\partial n}\right)^{att}_{TVn_{j\neq i}} = -2a_{11}\rho^2 \qquad (7\text{-}12)$$

式中,a_{11}为在溶剂和溶质之间的 van der Waals 引力参数。

结合式(7-10)与式(7-12),并积分得

$$\ln K_c = \frac{2\Delta a\rho}{RT} + \frac{1}{RT}\int_0^{\rho}\rho^{-2}n \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_3}\right)^{rep}_{TVn_2n_1} - \left(\frac{\partial P}{\partial n_2}\right)^{rep}_{TVn_2n_3}\right]d\rho + \ln K_a(T) \qquad (7\text{-}13)$$

式中,$\Delta a = a_{13} - a_{12}$;$\ln K_a(T)$是与温度有关的积分常数,对于反应的各种平衡常数之间有如下关系

$$\ln K_a = \ln K_y + \ln K_\phi + \ln K_p \qquad (7\text{-}14\text{ a})$$

其中,$K_a = a_3/a_2$;$K_\phi = f_3/f_2$;$K_y = y_3/y_2$;a_i,f_i 分别为组分 i 的活度和逸度系数。对于上述异构平衡,$K_p = 1$,$K_c = K_y$,而 K_a 与压力无关。因此,由式(7-14a)可以看出,K_c 变化只是由于超临界溶剂用小的压力或温度的变化来调节异构体的逸度系数的能力所引起的。此时的式(7-14a)可以改写为

$$\ln K_c = \ln K_a - \ln K_\phi \qquad (7\text{-}14\text{ b})$$

式(7-14b)与式(7-13)比较可知,$\ln K_\phi$ 为式(7-13)中前两项的负值,而 $\ln k_a$ 即为式(7-13)中的积分常数。根据式(7-13),对于 2-羟基氮苯/2-氮苯酮异构反应,平衡常数 K_c 的对数对密度作图为一直线见图 7-16。这是由于假设在式(7-13)中括号里两斥力项为

零所造成的。

从图 7-16 看到，实验点与理论值稍有偏差。分析认为，有两个因素可以引起这一偏差，其一是由于 van der Waals 状态方程不能准确描述在临界点时密度的涨落关系；其二是由于异构体的大小和形状存在小的差异（见表 7-4）引起的斥力的影响。

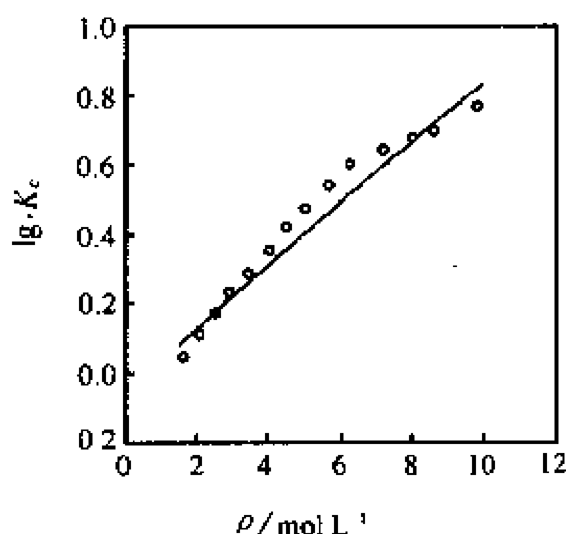


图 7-16　在超临界流体中异构化作用的平衡常数与密度的关系
o:实验点；－：理论线

二、偏摩尔体积与聚集束

由式(7-11)与(7-12)的结合可得下式

$$\Delta V_{rxn} = -2k_T\Delta a\rho + Vk_Tn\left[\left(\partial P/\partial n_3\right)_{TVn_2n_1} - \left(\partial P/\partial n_3\right)_{TVn_2n_3}\right] \tag{7-15}$$

上式可以计算各种温度时的 ΔV_{rxn}。图 7-17 给出在 1,1－二氟代乙烷中的 ΔV_{rxn}—p 图。从图中的等温压缩系数曲线可以看出，在超临界区域，由于温度的很小变化，就会引起曲线形状成指数地改变。在临界温度以上，随着温度的增加，峰宽也增大；若温度由 394K 降至 388K，只减少 6K，ΔV_{rxn} 则由 $-4\ 000\ cm^3/mol$ 降低至 $-20\ 400\ cm^3/mol$，降低了 $16\ 500 cm^3/mol$。由式(7-15)可

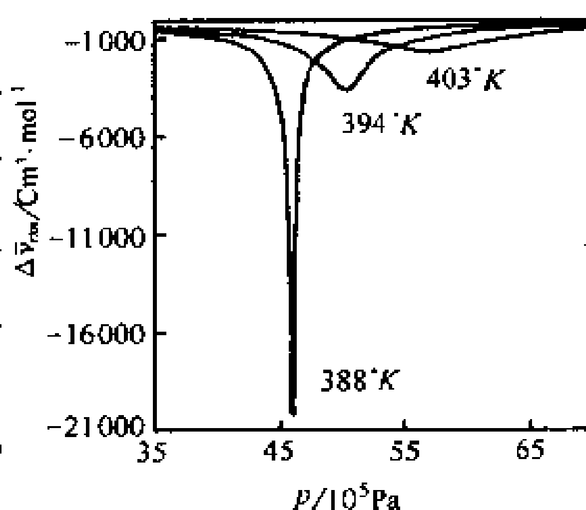


图 7-17　在超临界流体中异构化作用的偏摩尔体积与压力的关系

知，在超临界的极性溶剂中，ΔV_{rxn}数值的大小主要是由 Δa 来控制的，k_T 对 ΔV_{rxn}也有一定的影响，但不是很大。对于在 1,1-二氟代乙烷中的 2-羟基氮苯/2-氮苯酮异构反应，较大的 Δa 可以产生连同每个异构体在内的偶极-诱导偶极以及偶极-偶极之间较强的相互作用，而这种作用力的大小往往又与溶质周围溶剂的聚集束(cluster) n_2^0 的大小有关。聚集束的大小可由下式确定

$$n_2^0=(\rho_{12}^1-\rho)V_{12} \tag{7-16}$$

式中，ρ 为体相中溶剂的密度；ρ_{12}^1为围绕溶质 2 的聚集束中溶剂 1 局部密度的平均值；V_{12}是聚集束的体积。聚集在溶质分子周围的溶剂的量与无限稀释时溶质的偏摩尔体积 V_2^∞ 的定量关系可表示如下

$$n_2^0=\rho(kTk_T-V_2^\infty) \tag{7-17}$$

式中，k 为 Boltzmann 常数。因此，对于异构化反应有

$$n_3^0-n_2^0=-\rho\Delta V_2^\infty \tag{7-18}$$

式中，n_3^0 和 n_2^0 分别为在一个 2-氮苯酮和一个 2-羟基氮苯周围聚集的溶剂分子超过体相浓度的平均量。式(7-18)可以定量地描述由于溶剂-溶质吸引力的变化引起聚集束大小的变化。

总之，反应物与产物之间的极性及大小的差别引起超临界流体对于平衡常数的压力效应；由此而造成的较大的等温压缩系数又会产生相当大的 ΔV_{rxn} 值，例如，在超临界状态下当温度降低 1.003K，压力降低 0.1MPa 时，1,1-二氟代乙烷中 2-羟基氮苯的异构化反应的 ΔV_{rxn}为 $-20\ 400\text{cm}^3/\text{mol}$，它相当于在约 100 个异构体分子附近溶剂凝聚时的差值。这正是由于产物 2-氮苯酮($\Delta a=3.96\times10^5(\text{L}^2\cdot\text{mol}^{-2}\cdot\text{Pa})$的较大偶板矩所造成的。作为超临界溶剂与溶质吸引力变化的一个函数，通过聚集束变化的基本描述，对于在超临界溶剂中反应活动空间的了解是非常有益的。

第六节　超临界流体的其他应用

一、超临界流体萃取(SFE)

Hannay 在 1979 年最早发现超临界状态下的乙醇可溶解金属卤化物,并且随着压力的增高溶解度增大。当压力降低时,溶解的无机盐又以"雪片"状沉淀下来。如前所述,在加压条件下,物质在超临界流体中溶解度增加是一个较为普遍的规律。目前,它已被发展成为一个新型的萃取技术,并逐渐形成一个超临界流体萃取工业。这一技术与传统提取技术的主要区别在于不用化学溶剂,而是采用超临界流体作为萃取剂。

已知 CO_2 在超临界状态($P_c = 7.37\mathrm{MPa}$, $T_c = 31.05℃$)下,具有液体高密度和气体低粘度的双重特性,而且有很大的扩散系数,对于很多化学成分有很强的溶解能力。由于 CO_2 的临界温度接近常温,临界压力也易于达到,并且具有化学性质稳定、无毒、无色、无味、无着火和无爆炸的危险,又有无污染制品、价格便宜等优点,所以与传统的 L－L、L－S 萃取相比是更加理想的萃取剂。

SFE 的基本原理是控制 CO_2 在高于临界温度和压力的条件下,从原料中萃取出有效成分,当温度和压力恢复到常温、常压时,溶解在 CO_2 中的有效成分立即以液体或固体状态与 CO_2 分开。与传统的化学溶剂分离和分子蒸馏法相比,SFE 具有如下独特的优点:(1)可以在低温下提取,而不破坏被提取物质的化学性质;(2)完全没有溶剂的残留,不污染产品和环境;(3)萃取与蒸馏合为一体,不需要回收溶剂,可以大大提高生产效率并节约能源。也正是由于上述优点,SFE 技术在一些发达国家的石油化工、食品、油脂以及香料等领域已实现了工业化生产,在我国也正在形成生产的势头。

二、毛细管超临界流体色谱

色谱是用于样品组分分离的一种方法。组分在两相之间进行

分配，一相称为固定相，另一相称为流动相。固定相可以是固体（或凝胶）或涂于固体上的液体。而流动相可以是气体、液体或超临界流体。长期以来，色谱分离大都采用气体或液体为流动相。在气相色谱中，由于气体溶解力有限，因此只能分析那些能在载气中挥发的物质。实际上，有80%的物质，由于挥发度不够或热不稳定而不能用气相色谱分析。在液相色谱中，溶剂强度大，溶解能力很强，但组分在流动相中的扩散速度比在气相中低几个数量级，因而分析速度慢，总柱效也较低。从本世纪60年代初，Klesper首先提出超临界流体色谱后，发展到80年代的毛细管超临界流体色谱克服了前面二者的不足，又兼有二者的优点。它的主要特点是分离效能高；分离选择性好；检测灵敏度高；分析速度快以及应用范围广等。关于超临界流体色谱的详细介绍可参阅有关文献[114-116]。

近年来，又有超临界流体萃取与高效液相色谱或气相色谱连机使用的报道；还有在连机处接一薄膜界面，通过它消除来自萃取样品中 CO_2 对色谱体系产生的影响，而无需通过色谱柱来消除 CO_2，因为后者对于各种样品的定量传递会产生影响。

参考文献

1 陈宗淇,戴闽光．胶体化学．北京:高等教育出版社,1984

2 周祖康,顾惕人,马季铭编著．胶体化学基础．北京:北京大学出版社,1987

3 郑忠．胶体科学导论．北京:高等教育出版社,1989

4 C. H. Paul. Principles of Colloid and Surface Chemistry MARCEL DEKKER INC.,1977

5 N.C.拉普罗夫苏．胶体化学实验．赵振国译．北京:高等教育出版社,1992

6 A. W. 亚当森美著．表面物理化学(上、下册)．顾惕人译．北京:科学出版社,1984

7 J. C. Eriksson. *Acta. Chem. Scand.*, 1962 (16): 2199

8 R. Massoudi, and A. D. King, Jr., *J. Phys. Chem.*, 78 (1974) 2262

9 L. E. Drain, and J. A. Morrison, *Trans. Faraday Soc.*, 49 (1953) 654

10 A. A. Isirikyan, and A. V. Kiselev, *J. Phys. Chem.*, 66 (1962)

11 K. Y. Li (李葵英), D. Jun W(王德军), F. Q. Wu (吴凤清), T. J. Li (李铁津).Thin Solid Films (in press)

12 D. J. Wang (王德军), J. Zhang (张杰), T. J. Li (李铁津), et al., J. Photochemi. Photobio. A Chem., 1996 (93) 21

13 N. L. Gershfeld, Annu. Rev. Phys. Chem., 1976 (27) 349～368

14 赵国玺编著．表面活性剂物理化学．北京:北京大学出版社，1984

15 H. S. Frank, M. W. Evans, *J. Chem. Phys.*, 13 (1945) 507

16 李葵英，郑忠，张维冰．精细化工．全国第五次工业表面活性剂学术交流会论文,1995(12)

17 K. Shinoda, and H. Saito, *J. Colloid Interface Sci.*,30 (1969) 258

18 T. Mitsuui., Y. Machida, and F. Harusawa, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 43 (1970) 3044

19 K. Shinoda, and H. Takada, *J. colloid Interface Sci.*, 32 (1970) 442

20 H. Arai, and K. Shinoda, *J. Colloid Interface Sci.*, 25 (1967) 396

21 P. Molyneux, C. T. Rhodes, and J. Swarbrick, Trans. Faraday Soc. 61 (1965) 1043

22 G. Nemethy, and H. A. Scheraga, *J. Chem. Phys.* 36 (1962) 3401

23 M. J. Rosen, *Surfactants and Interfacial Phenomena*, A. Wiley - Interscience Publication, John Wiley @ Sons Inc., 1989

24 G. Stainsby, and A. E. Alexanber, *Trans. Faraday Soc.* 46 (1950) 587

25 J. H. 芬德勒 美．膜模拟化学．程虎民等译．北京:科学出版社,1991

26 N. Muller, *J. Phys. Chem.* 76 (1972) 3017 – 3020

27 N. Muller, *In Solution Chemistry of Surfactants* (*K. L. Mittal, Ed.*), Plenum Press, New York, pp. 267 – 295, Kinetics of Micellization

28 E. A. G. Aniansson, and S. N. Wall, *J. Phys. Chem.* 79 (1975) 857 – 858

29 E. A. G. Aniansson, and S. N. Wall, *J. Phys. Chem.* 78 (1974) 1024 – 1030

30 E. A. G. Aniansson, and S.N. Wall, Ber. Bunsenges. *Phys. Chem.* 81 (1977) 1293 – 1294

31 E. A. G. Aniansson, *In Chemical and Biological Applications of Relaxation Spectrometry* (*E. Wyn – Jones, Ed.*), D. Reidel Co., Dordrecht, Holland (1975) 245 – 253

32 E. A. G. Aniansson, et al., *J. Phys*. Chem., 80 (1976) 905 – 922

33 M. Almgren, E. A. G. Aniansson, S. N. Wall, and K. Holmaker, *In Micellization Solubilization and Microemulsions* (*K. L. Mittal, Ed.*), Plenum Press, New York, pp 329 – 345 (1977)

34 M. Almgren, E. A. G. Aniansson, and K. Holmaker, *Chem. Phys*. 19 (1977) 1 – 16

35 S. K. Chan, and M. Kahlweit, Ber. Bunsenges. *Phys. Chem.* 81 (1977) 1294 – 1296

36 S. K. Chan, U. Herrmann, W. Ostner, and M. Kahlweit, Ber. Busenges. *Phys. Chem.* 81 (1977) 396 – 402

37 S. K. Chan, U. Herrmann, W. Ostner, and M. Kahlweit, Ber. Busenges. *Phys. Chem.* 81 (1977) 60 – 66

38 S. K. Chan, U. Herrmann, W. Ostner, and M. Kahlweit, Ber. Busenges. *Phys. Chem.* 82 (1978) 380 – 384

39 李葵英．郑忠．广州化工 .21(1993)30 – 33 C. A. 121: 282665m: (1994)

40 顾锡人．精细化工 .12(1995)1

41 M. J. Rosen, and F. Zhao, *J. Colloid Interface Sci*. 95 (1983) 443

42 M. J. Rosen, and D. S. Murphy, *J. Colloid Interface Sci*. 110 (1986) 224

43 M. J. Rosen, and B. Gu, *Colloids Surf*. 23 (1987) 119

44 X. Y. Hua, and M. J. Rosen, *J. Colloid Interface Sci*. 87 (1982) 469

45 X. Y. Hua, and M. J. Rosen, J. *Colloid Interface Sci*. 90 (1982) 212

46 H. Lange and K. H. Beck, Kolloid Z. Z. *Polym*. 251 (1973) 424

47 N. Nishioka, J. *Colloid Interfase Sci*. 60 (1977) 242

48 C. C. Treiner, E. Vaution, and F. Puisieux, *Colloids Surf*. 14 (1985) 285

49 K. Fukuda, and Y. Taniyama, Sci. *Rep. Sailama Univ*. 3A, 27 (1958) C. A. 53: 10902i (1959)

50 M. Bourrel, D. Beranrd, and A. Graciaa, *Tenside Delergents* 21 (1984) 311

51 W. von Rybinski, and M. J. Schwuger, *Langmuir* 2 (1986) 639

52 J. O'M. Bockris, M. A. V. Devanathan, and K. Mller, *Proc. Roy. Soc*. (London), 274 (1963) 55

53 J. H. Fendler, Membrane Minetic *Chemistry – Characterization and Applications of Micelles, Microemulsions, Monolayers, Bilayers, Vesicles*, John Wiley & Scns, 1982

54 E. A. Guggenheim, *Thermodynamics*, Interscience, New York, 1949

55 Th. F. Tadros, *Colloids Surf*. 18 (1986) 137

56 Y. Hiroki, and Y. R. Hoan, *J. Colloids and Interface Sci*. 157 (1993) 434 – 441

57 B. V. Derjaguim, and N. V. Churaev, *J. Colloid Interface Sci*. 49 (1974) 249

58 R. M. Pashley, *J. Colloid Interface Sci*. 83 (1981) 531; Adv. Colloid Interface Sci. 16 (1982) 57

59 H. Lee, R. Pober, and P. Calvet, *J. Colloid Interface Sci*. 110 (1986) 144

60 J. A. Kitchener, Br. Polym. J. 4 (1972) 217

61 M. J. Gravey, and Th. F. Tadros, Proc. 6th Int. Congr. *Surface - Active Substances*, Zurich, pp 715, 1972

62 R. H. Ottewill, and T. Walker, *Kolloid – Z. Z. Polym.*, 227 (1968) 108

63 K. Esumi, K. Yamada, T. Sugawara, and K. Meguro, *Bull. Chem. Soc.* Japan 59 (1986) 697

64 L. R. Snyder, *J. Phys. Chem.* 72 (1968) 489

65 R. Buscall, and T. Corner, *Colloids Surf.* 17 (1986) 39

66 Yu. M. Glazman, G. D. Botsaris, and P. Dansky, *Colloids Surf.* 21 (1986) 431

67 F. M. Fowkes, H. Jinnai, M. A. Mostafa, et al., *ACS Symp. Series* 200 (*Colloids Surf. Reprogr. Technol.*) 307 (1982)

68 S. Matsumoto, Y. Kita, and D. Yonezawa, *J. Colloid Interface Sci.* 57 (1976) 353

69 S. Matsumoto, *J. Colloid Interface Sci.* 94 (1983) 362

70 J. A. Omnotosho, T. K. Law, T. L. Whateley, and A. T. Florence, *Colloid Surf.* 20 (1986) 133

71 J. E. Puig, E. I. Franses, H. T. Davis, W. G. Miller, and L. E. Scriven, SPE. 7055, presented at 5th Symp on Improved Methods for Oil Recovery, SPE., Tulsa, OK, April 1978

72 R. N. Hwan, C. A Miller, and T. Fort, *J. Colloid Interface Sci.* 68 (1979) 221

73 M. J. Rosen, and Z. P. Li, *J. Colloid Interface Sci.* 97 (1984) 456

74 F. Zhao, and M. J. Rosen, *J. Phys. Chem.* 88 (1984) 6041

75 R. J. Good, C. J. van Oss, J. T. Ha, and M. Cheng, *Colloids Surf.* 20, (1986) 187

76 L. E. Scriven, in *Micellization, Solubilization, and Micoemulsions*, *K. L. Mittal (Ed.), Vol. 2, Plenum, New York, 1977 p. 877*

77 F. M. Fowkes, J. O. Carrai, and J. A. Sohara, *in Macro – and Microemulsions*, D. O. Shah (Ed.), ACS Symp. Series 272, *American Chemical Society*, Washington, DC, pp 173 – 183 (1985)

78 M. L. Robbins, presented at 48th Natl. *Colloid Symp.*, *Austin*, Texas, June 1974

79 P. A. Winson, *Trans. Faraday Soc.* 44 (1948) 376

80 P. A. Winson, *Chem. Rev.* 68 (1968) 1

81 K. Holmberg, and E. Osterberg, *J. Disp. Sci. Tech.* 7 (1986) 299

82 T. J. Lin, *J. Soc. Cosmet. Chem.* 30 (1979) 167

83 H. M. Princen, J, Th, G. Overbeek, and S. G. Mason, *J. Colloid Interface Sci.* 24 (1967) 125

84 J. A. Caskey, and W. B. Barlage, Jr., *J. Colloid Interface Sci.* 41 (1972) 52

85 A. G. Brown, W. C. Thuman, and J. W. Mc Bain, *J. Colloid Sci.* 8 (1953) 491

86 A. G. Brown, W. C. Thuman, and J. W. Mc Bain, *J. Colloid Sci.* 8 (1953) 508

87 J. T. Davies, and E. K. Rideal, *Interfacial Phenomena*, 2nd., Academic, New York, p408 1963

88 孙传经．毛细管色谱法．北京:化学工业出版社,1991

89 张联科．化工热力学．北京:化学工业出版社,1980

90 J. D. Brewster, R. J. Maxwell, and J. W. Hampson, *Anal. Chem.* 65 (1993) 2137 – 2140

91 J. C. Guddings, et al., *Science*, 162 (1968) 67

92 J. M. H. Levelt Sengers, G. Morrison, and C. G. Nielson, et

al., *J. Thermophys*. 7 (1986) 231
93 A. M. Rozen, Russ. *J. Phys. Chem*. (*Engl. Transl*.) 50 (1976) 837
94 G. C. Nielson, and J. M. H. Levelt Sengers, *J. Phys. Chem*., 91 (1987) 4078 – 4087
95 R. D. Smith, J. L. Fulton, R. S. Gale, *J. Am. Chem. Sci*. 109 (1987) 920 – 921
96 R. D. Smith, J. L. Fulton, *J. Phys. Chem*., 92 (1988) 2903 – 2907
97 L. John, P. B. Jonathan, J. M. Tingey, and R. D. Smith, *J. Phys. Chem*. 93 (1989) 4198 – 4204
98 K. Jurek, M. Guglielni, G. Kuncova, et al., *J. Mater. Sci*. 27 (1992) 2549
99 H. Cui, H. S. Shen, Y. M. Gao, K. Dwight, and A. Wold, mater. *Res. Bull*., 28 (1993) 195
100 M. A. Butler, and D. S. Ginley, *J. Mater. Sci*., 15 (1980) 19
101 B. Samuneva, V. K. Zhukharov, Ch. Trapalis, and R. Kranold, *J. Mater. Sci*. 28 (1993) 2253
102 G. J. Exarhos, and M. Aloi, *Thin Solid Films*, 193 (1990) 42
103 G. Yi, and M. Sayer, *Ceram. Bull*., 70 (1991) 1173
104 R. C. Petersen, D. W. Matson, and R. D. Smith, *J. Am. Chem. Soc*., 108 (1986) 2100
105 J I. Brand, and D. R. Miller, *Thin Solid Films*, 166 (1988) 139
106 B. N. Hansen, B. M. Hybertaon, R. M. Barkley, and R. E. Sievers, *Chem. Mater*., 4 (1992) 749
107 R. E. Sievers, and B. N. Hansen, *US Pat*. 4,970,093, 1990
108 J. F. Bocquet, K. Chhor, and C. Pommier, *Surface and Coat-*

al., *J. Thermophys*. 7 (1986) 231

93 A. M. Rozen, Russ. *J. Phys. Chem*. (*Engl. Transl.*) 50 (1976) 837

94 G. C. Nielson, and J. M. H. Levelt Sengers, *J. Phys. Chem*., 91 (1987) 4078 - 4087

95 R. D. Smith, J. L. Fulton, R. S. Gale, *J. Am. Chem. Sci*. 109 (1987) 920 - 921

96 R. D. Smith, J. L. Fulton, *J. Phys. Chem*., 92 (1988) 2903 - 2907

97 L. John, P. B. Jonathan, J. M. Tingey, and R. D. Smith, *J. Phys. Chem*. 93 (1989) 4198 - 4204

98 K. Jurek, M. Guglielni, G. Kuncova, et al., *J. Mater. Sci*. 27 (1992) 2549

99 H. Cui, H. S. Shen, Y. M. Gao, K. Dwight, and A. Wold, mater. *Res. Bull*., 28 (1993) 195

100 M. A. Butler, and D. S. Ginley, *J. Mater. Sci*., 15 (1980) 19

101 B. Samuneva, V. K. Zhukharov, Ch. Trapalis, and R. Kranold, *J. Mater. Sci*. 28 (1993) 2253

102 G. J. Exarhos, and M. Aloi, *Thin Solid Films*, 193 (1990) 42

103 G. Yi, and M. Sayer, *Ceram. Bull*., 70 (1991) 1173

104 R. C. Petersen, D. W. Matson, and R. D. Smith, *J. Am. Chem. Soc*., 108 (1986) 2100

105 J I. Brand, and D. R. Miller, *Thin Solid Films*, 166 (1988) 139

106 B. N. Hansen, B. M. Hybertaon, R. M. Barkley, and R. E. Sievers, *Chem. Mater*., 4 (1992) 749

107 R. E. Sievers, and B. N. Hansen, *US Pat*. 4,970,093, 1990

108 J. F. Bocquet, K. Chhor, and C. Pommier, *Surface and Coat-*